F 047
I & F
KAT

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

(13P)
Institut. de Documentare Tehnică
BUCUREȘTI
ОБМЕН - CSERE
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - СМЕНА
3099.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE

Magyar Mûszaki Könyvtár BUDAPEST

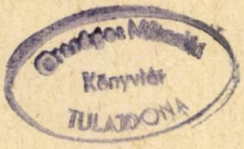
1-2

ANUL II

IANUARIE — IUNIE 1954

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE



STUDII ŞI CERCETĂRI
DE
CHIMIE

1-2

ANUL II

IANUARIE — IUNIE 1954

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN G. SPACU, redactor responsabil; ACADEMICIAN R. CERNĂTESCU; C. D. NENIȚESCU, membru corespondent al Academiei R. P. R.; ACADEMICIAN I. MURGULESCU; C. N. IONESCU, membru corespondent al Academiei R. P. R.; ACADEMICIAN RALUCA RIPAN.

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE

Tomul II, nr. 1—2 Ianuarie-iunie 1954

SUMAR

	Pag.
G. SPACU şi CONSTANŢA GHEORGHIU, Noi metode pentru separarea cuprului de molibden şi dozarea acestor două elemente	7
SANDA LUPAN, Obţinerea sărurilor de potasiu din minerale indigene	15
E. ANGELESCU şi F. EŞANU, Cercetări asupra procesului de oxidare a uleiurilor vegetale. Variaţia solubilităţii uleiurilor suflate în furfurol	27
C. V. GHEORGHIU, L. STOICESCU-CRIVETZ, A. TOMA şi N. CONSTANTINESCU, Acţiunea antituberculoasă a unor anile derivate din acidul p-aminosalicilic (PAS) şi din acizii p-amino-o-haiogenobenzoici	39
M. SAVUL, V. ABABI şi FL. MODREANU, Extragerea potasiului din roci. II. Tratarea rocilor vulcanice pe cale hidrotermală	47
V. VÎNTU, I. DINULESCU, I. IRIMESCU şi A. POPOVICI, Contribuţii la separarea cu uree a hidrocarburilor parafinice superioare din fracţiuni grele de petrol	61
M. DIMA, GH. V. COTRUŢ şi E. DIACONESCU, Cercetări asupra uleiului din fructe de tei	89
E. FELSZEGHY şi A. EPERJESSY, Contribuţii la studiul lecitindehidrazei din ficatul de vită. Nota I	103
E. FELSZEGHY, A. EPERJESSY şi A. KISS, Contribuţii la studiul lecitindehidrazei din ficatul de vită. Nota II	111

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

ÉTUDES ET RECHERCHES DE CHIMIE

Tome II, Nos 1—2 Janvier - Juin 1954

SOMMAIRE

Page

G. SPACU et CONSTANȚA GHEORGHIU, Nouvelles méthodes de séparation du cuivre d'avec le molybdène et de dosage de ces deux éléments 7

SANDA LUPAN, L'obtention des sels de potassium à partir des minéraux indigènes 15

E. ANGELESCU et F. EȘANU, Recherches au sujet du processus d'oxydation des huiles végétales. Variation de la solubilité des huiles oxydées en furfurol 27

C. V. GHEORGHIU, L. STOICESCU-CRIVETZ, A. TOMA et N. CONSTANTINESCU, L'action antituberculeuse de quelques anilides de l'acide p-aminosalicylique (PAS) et des acides p-amino-o-halogénobenzoïques 39

M. SAVUL, V. ABABI et FL. MODREANU, L'extraction de la potasse à partir des roches. II. Traitement hydrothermal des roches volcaniques 47

V. VÎNTU, I. DINULESCU et I. IRIMESCU, A. POPOVICI, Contributions à la séparation par l'urée des hydrocarbures paraffiniques supérieurs des fractions lourdes de pétrole 61

M. DIMA, GH. V. COTRUȚ et E. DIACONESCU, Recherches sur l'huile extraite des fruits de tilleul 89

E. FELSZEGHY et A. EPERJESSY, Contributions à l'étude de la lécithine-déhydrase du foie de bovidé. Note I 103

E. FELSZEGHY, A. EPERJESSY et A. KISS, Contributions à l'étude de la lécithine-déhydrase du foie de bovidé. Note II 111

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ

Том II, № 1 — 2 Январь-июнь 1954

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Г. СПАКУ и К. ГЕОРГИУ, Новые методы отделения меди от молибдена и количественное определение обоих элементов	7
С. ЛУПАН, Добывание калиевых солей из отечественных минералов	15
Е. АНДЖЕЛЕСКУ и Ф. ЕШАНУ, Исследование процессов окисления растительных масел. Изменение растворимости масел, окисляемых в фурфуроле	27
К. В. ГЕОРГИУ, Л. СТОЙЧЕСКУ-КРИВЕЦ, А. ТОМА и Н. КОНСТАНТИНЕСКУ, Противотуберкулезное действие анилов из некоторых альдегидов и *p*-аминосалициловой и *p*-амино-*o*-галогенбензойных кислот	39
М. САВУЛ, В. АБАБИ и Ф. МОДРЯНУ, Экстракция калия из горных пород. II. Переработка вулканических пород гидротермальным путем	47
В. ВЫНТУ, И. ДИНУЛЕСКУ, И. ИРИМЕСКУ и А. ПОПОВИЧ, К вопросу об отделении высших парафиновых углеводородов из тяжелых фракций нефти при помощи мочевины	61
М. ДИМА, Г. В. КОТРУЦ и Е. ДИАКОНЕСКУ, Исследование масел из липовых плодов	89
Е. ФЕЛСЕГИ и А. ЭПЕРИЕССИ, К исследованию лецитиндегидразы печени рогатого скота. Сообщение I	103
Е. ФЕЛСЕГИ, А. ЭПЕРИЕССИ и А. КИСС, К исследованию лецитиндегидразы печени рогатого скота. Сообщение II	111

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 1—2, 1954

NOI METODE PENTRU SEPARAREA CUPRULUI DE MOLIBDEN ŞI DOZAREA ACESTOR DOUĂ ELEMENTE

DE

ACADEMICIAN G. SPACU şi CONSTANŢA GHEORGHIU

Comunicare prezentată în şedinţa din 19 ianuarie 1954

La analiza minereurilor de molibden, a concentratelor de molibden ca şi a fieromolibdenului, se iveşte problema separării cuprului de molibden.

Această problemă analitică este una din cele mai dificile şi care necesită un timp îndelungat de lucru. Pînă astăzi sînt menţionate în lucrările de specialitate numai două procedee, care sînt destul de anevoioase.

Unul din acestea indică să se precipite mai întîi ambele elemente cu hidrogen sulfurat; sulfurile obţinute să se trateze apoi cu hidroxid de sodiu şi sulfură de sodiu la cald, cînd sulfura de cupru rămîne nealterată şi se filtrează, iar sulfura de molibden trece în soluţie sub formă de sulfosare. Pentru determinarea molibdenului, se acidulează soluţia cu acid sulfuric diluat se precipită sulfura de molibden cantitativ; aceasta este apoi filtrată, transformată prin calcinarea la oxid de molibden şi prin urmare cîntărită (1).

În al doilea procedeu, se întrebuinţează α-benzoinoxim (cupron) $C_6H_5 — CH(N = OH) — C_6H_5$, reactiv organic, care în soluţie alcalină precipită cupru, iar în soluţie acidă molibdenul (2).

Primul procedeu este singurul care se utilizează în momentul de faţă în aproape toate laboratoarele pentru analiza minereurilor de molibden deşi metoda este dificilă şi de lungă durată.

În ceea ce priveşte al doilea procedeu, cupronul, fiind un reactiv relativ scump, este utilizat de cele mai multe ori numai pentru punerea în evidenţă a unor elemente în cantitate mică, sau şi la dozarea lor, în cazul în care acest reactiv se găseşte în cantităţi suficiente.

★

Scopul urmărit de noi era de a găsi o metodă rapidă şi precisă pentru separarea şi dozarea gravimetrică a acestor două elemente.

În acest caz, am căutat să aplicăm pentru dozarea cuprului metoda Rivot (3), (4), (5) ca sulfocianură cuproasă, aşa cum am procedat şi în cazul separării cuprului de zinc, cadmiu, nichel şi cobalt; sau metoda G. Spacu şi J. Dick cînd se precipită cuprul (6), sub formă de $[CuPy_2(SCN)_2]$

În ceea ce priveşte dozarea molibdenului în soluţie filtrată, am utilizat metoda volumetrică de titrare cu permanganat de potasiu, (7) sau dozarea sub formă de oxichinolat de molibden [$MoO_2(C_9H_6NO)_2$] după G. Bălănescu (8).

În primul caz, după separarea cuprului sub formă de sulfocianură cuproasă înainte de a utiliza metoda volumetrică, este necesar să se oxideze în prealabil ionul sulfocian cu acid azotic şi apoi să se facă reducerea cu cadmiu electrolitic.

În cazul în care dorim să aplicăm procedeul gravimetric de dozare a molibdenului, este necesar să se oxideze cu acid azotic molibdenul în fază hexavalentă şi la urmă să se efectueze precipitarea acestuia cu 8-oxichinolină.

Aceste două procedee duc la rezultate foarte precise, după cum se poate constata din valorile obţinute, din care se vede că diferenţele între cantităţile teoretice şi acele găsite experimental prin noile procedee, sînt pentru molibden de ordinul zecimilor de miligram şi anume maximum +0,0003, iar pentru cupru Dif. % ±0,05 g. De asemenea permite o separare şi dozare a cuprului faţă de molibden, într-un interval de cel mult 4 ore.

Aceasta constituie un avantaj important faţă de metoda clasică, care pe lîngă că este dificilă, mai necesită şi un timp de lucru, cel puţin de trei ori mai mare.

★

O altă variantă, care constitue a doua metodă pe care am stabilit-o pentru separarea cuprului de molibden, constă în precipitarea cuprului sub formă de [$Cu\,Py_2(SCN)_2$], în prezenţa acidului tartric, care este necesar pentru menţinerea molibdenului în soluţie. În soluţia filtrată se precipită molibdenul sub formă de oxichinolat, care se poate cîntări, ca atare, care permite să se determine molibdenul, indirect volumetric prin procedeul dat de R. Berg (9).

A doua metodă care a fost găsită de noi, prezintă un avantaj deosebit prin aceea că în afară că duce la rezultate foarte precise, dar mai permite separarea şi dozarea ambelor elemente în circa 1—3 ore, după cum se procedează, pe cale volumetrică sau pe cale gravimetrică.

Un alt avantaj este şi faptul că se poate face separarea acestor două metale în medii acide şi anume în unul din acizii sulfuric, clorhidric sau azotic. După cifrele redate în tabloul nr. 1, ale rezultatelor obţinute, rezultă că pentru molibden diferenţele găsite sînt numai de ordinul zecimilor de miligram de ±0,0003, iar pentru cupru Dif. %±0,04 g.

METODA I

Modul de lucru: soluţia neutră sau slab acidă (în absenţa substanţelor organice) este tratată, la 60°, cu un exces dintr-o soluţie de acid sulfuros şi apoi cu un mic exces de sulfocianură de amoniu, care se adaugă picătură cu picătură amestecînd continuu. Imediat se formează sulfocianura cuproasă care după depunere, se filtrează pe un creuzet A_2, se spală cu apă care conţine ceva acid sulfuros, apoi cu apă şi în sfîrşit cu alcool şi eter absolut. Se usucă la vid timp de 10 minute.

Din cantitatea de sulfocianură cuproasă cîntărită se poate determina conţinutul de cupru

$$Cu\,\% = \frac{a \times E \times 100}{b}, \quad F = 0{,}5226.$$

Filtratul obținut se fierbe pentru a elimina acidul sulfuros cînd se reduce totodată și la un volum mic. În soluția concentrată se oxidează ionii de sulfocian cu un cm^3 de acid azotic concentrat la cald, pînă ce soluția devine incoloră. Atîta timp cît mai există ioni de sulfocian în soluție și ionii de molibden nu sînt oxidați complet la molibden hexavalent, soluția este colorată de la brun pînă la galben-portocaliu, datorită existenței unor ioni de tipul $[Mo(SCN)_6]$ sau $[Mo(SCN)_5OH]$, după oxidare se elimină prin încălzire excesul de acid azotic, după ce în prealabil am adăugat 1 cm^3 acid sulfuric concentrat.

Pentru dozarea molibdenului în soluție se poate utiliza metoda volumetrică sau cea gravimetrică.

1. *Dozarea volumetrică a molibdenului*

Principiul. Se reduce molibdenul hexavalent la molibden trivalent cu cadmiu electrolitic. Se prinde soluția într-o fiolă care conține ioni de fier trivalent și se titrează cu permanganat de potasiu ionii de fier bivalent rezultat.

Metoda de lucru. Se trec mai întîi peste coloana de cadmiu, care se găsește într-un tub de sticlă, 100 cm^3 acid sulfuric N(1/36). Într-un balon Erlenmayer se introduc 30 cm^3 alaun feric 10% și 4 cm^3 acid fosforic concentrat. Apoi se trece soluția de molibdat (circa 100 cm^3) și acid sulfuric 9 N (1/4).

După aceasta se trec peste cadmiu 200 cm^3 acid sulfuric normal și în sfîrșit 100 cm^3 apă. Reducerea molibdatului cu cadmiu electrolitic se face la 70°C. Soluția redusă se titrează cu permanganat de potasiu N/10.

1 cm^3 soluție de $MnC_4KN/10 = 0{,}0032$ g molibden.

Rezultatele sînt date în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Rezultate

Nr. determ.	Denumirea substanței	CuSCN g	Mo g	Cu % g	Dif.% Cu g	Dif. Mo g
1	$CuSO_45H_2O = 0{,}2302$ $Mo = 0{,}0340$	0,1122	0,0341	25,47	+0,02	+0,0001
2	$CuSO_45H_2O = 0{,}2685$ $Mo = 0{,}0217$	0,1310	0,0216	25,50	+0,05	−0,0001
3	$CuSO_45H_2O = 0{,}1020$ $Mo = 0{,}0986$	0,0497	0,0988	25,46	+0,01	+0,0002

2. *Dozarea gravimetrică a molibdenului*

Filtratul obținut după separarea cuprului, se concentrează. Apoi se oxidează molibdenul cu acid azotic, după modul arătat mai sus. Se aduce soluția la un volum de circa 80 cm^3 și se neutralizează cu amoniac, întrebuințînd ca indicator, roșu de metil. După ce adăugăm 10 cm^3 dintr-o soluție de acetat de amoniu Normal, se încălzește pînă la fierbere și se precipită cu 5—10 cm^3 de soluție de 3% oxichinolină dizolvată în acid acetic 4N. Se filtrează printr-un creuzet de sticlă G_4 și se spală cu apă fierbinte. Se usucă precipitatul în etuvă la 130°C timp de două ore și se cîntărește.

Din cantitatea de substanţă cîntărită se poate calcula conţinutul de molibden: factor = 0,2307.

Conţinutul de molibden din $MoO_2(C_9H_6NO)_2$ mai poate fi determinat şi volumetric după indicaţiile date de R. Berg (9). Rezultatele care confirmă exactitatea metodei sînt date în tabloul nr. 2.

Tabloul nr. 2

Rezultate

Nr determ.	Denumirea şi cantitatea substanţei g	CuSCN g	$MoO_2(ox)_2$ g	Cu% g	Mo g	Dif. % Cu g	Dif. Mo g
1	$CuSO_4.5H_2O$ = 0,0654 Mo = 0,0691	0,0318	0,2981	25,41	0,0688	−0,04	−0,0003
2	$CuSO_4.5H_2O$ = 0,1746 Mo = 0,0327	0,0849	0,1432	25,41	0,0330	−0,04	+0,0003
3	$CuSO_4.5H_2O$ = 0,1392 Mo = 0,0587	0,0677	0,2551	25,42	0,0588	−0,03	+0,0001
4	$CuSO_4$ $5H_2O$ = 0,1465 Mo = 0,0343	0,0713	0,1489	25,43	0,0343	−0,02	—
5	$CuSO_4.5H_2O$ = 0,1118 Mo = 0,0163	0,0545	0,0712	25,47	0,0164	+0,02	+0,0001
6	$CuSO_4.5H_2O$ = 0,0791 Mo = 0,0490	0,0385	0,2128	25,43	0,0491	−0,02	+0,0001
7	$CuSO_4.5H_2O$ = 0,3339 Mo = 0,0311	0,1624	0,1347	25,42	0,0311	−0,03	—

METODA II

Principiul. În acest caz se separă cuprul în prezenţa acidului tartric sub formă de $[Cu\ Py_2(SCN)_2]$; acidul tartric este necesar pentru a menţine în soluţie molibdenul sub formă de combinaţie complexă molibdeno-tartrică solubilă, altfel se formează un precipitat alb de tipul $C_5H_5N_3MoO_2(OH)_2$. După separarea cuprului, soluţia filtrată se neutralizează cu amoniac în prezenţă de alizarinsulfonat de sodiu la pH = 3,7 . . . 5,2. Soluţia conţinînd multe săruri ca: tartraţi, sulfocianură de amoniu şi piridină, acest indicator este de recomandat. În soluţia neutralizată se determină molibdenul sub formă de oxichinolat. Această separare se poate efectua într-un mediu de acid sulfuric, clorhidric sau azotic.

Modul de lucru. Soluţia neutră sau slab acidă (în cazul cînd este puternic acidă se neutralizează parţial cu amoniac) la un volum de 75 . . .100 cm^3 se tratează cu 0,5 g acid tartric şi 2 . . . 5 cm^3 piridină, pînă la o coloraţie intens albastră. La această soluţie albastră se adaugă 0,5 g sulfocianură de amoniu, se agită cu o baghetă şi se poate filtra imediat precipitatul, care este de culoare verde, printr-un creuzet A_3. Se spală precipitatul cu o apă de spălare care conţine la 250 cm^3 apă, 0,75 g sulfocianură de amoniu, 2,5 cm^3 piridină şi 0,5 g acid tartric. După ce se trece în creuzet tot precipitatul, se spală creuzetul mai întîi de trei ori cu cîte 2 cm^3 de soluţie alcoolică care conţine la 200 cm^3 alcool 96%, 48 cm^3 de apă, 0,13 g sulfocianură de amoniu şi 2 cm^3 piridină; apoi de două ori cu 1—2 cm^3 alcool absolut care conţine pentru fiecare 5 cm^3 alcool o picătură de piridină. Apoi se spală creuzetul şi precipitatul cu 10 cm^3 eter absolut, ce conţine o picătură de piridină. Se usucă precipitatul bine la vid şi se cîntăreşte.

Din cantitatea de substanţă cîntărită se poate calcula conţinutul în cupru

$$Cu\ \% = \frac{A \times F \times 100}{S},\ F = 0{,}18817$$

Soluţia filtrată concentrată la un volum de circa 80 cm^3 se neutralizează cu amoniac, în prezenţa cîtorva picături de alizarinsulfonat de sodiu

Tabloul nr. 3

Rezultate

nr. determ.	Denumirea şi cantitatea de substanţe g	$CuPy(SCN)_2$ g	$MoO_2(Ox)_2$ g	Cu % g	Mo g	Dif. % Cu g	Dif. Mo g
1	$CuSO_4.5H_2O$ = 0,1077 Mo = 0,0541	0,1458	0,1920	25,47	0,0443	+0,02	+0,0002
2	$CuSO_4.5H_2O$ = 0,1297 Mo = 0,0375	0,1751	0,1612	25,41	0,0372	−0,04	−0,0003
3	$CuSO_4.5H_2O$ = 0,1725 Mo = 0,0327	0,2337	0,1404	25,49	0,0324	+0,04	−0,0003
4	$CuSO_4.5H_2O$ = 0,1096 Mo = 0,0327	0,1483	0,1407	25,46	0,0325	+0,01	−0,0002
5	$CuSO_4.5H_2O$ = 0,1266 Mo = 0,0375	0,1712	0,1612	25,45	0,0372	—	−0,0003
6	$CuSO_4.5H_2O$ = 0,3414 Mo = 0,0441	0,4609	0,1920	25,40	0,0443	−0,05	+0,0002

(soluţie) pînă la neutralizare sau foarte slab acid. Se precipită molibdenul cu oxichinolină, după modul arătat la prima metodă.

Rezultatele obţinute sînt arătate în tabloul nr. 3.

CONCLUZII

După cum rezultă din această lucrare, am reuşit să indicăm, două metode precise şi rapide pentru separarea şi dozarea cuprului de molibden; fiecare se poate aplica cu succes şi la analiza diferitelor minereuri şi combinaţii ale molibdenului.

Această cercetare a fost făcută şi cu scopul de a da posibilitatea diferitelor laboratoare care au de efectuat analize de minereuri care conţin molibden şi cupru, ca să ajungă la rezultate precise într-un timp cît mai scurt posibil.

Laboratorul de chimie anorganică al Facultăţii de chimie,
Universitatea „Prof. C. I. Parhon",
Bucureşti

НОВЫЕ МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ МЕДИ ОТ МОЛИБДЕНА И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБОИХ ЭЛЕМЕНТОВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

При анализе молибденовых руд, молибденовых концентратов, а также и ферромолибдена, возникает вопрос об отделении меди от молибдена. Эта аналитическая проблема является весьма сложной и требует продолжительных исследований.

Авторы поставили себе целью найти быстрый и точный метод отделения меди от молибдена, а также количественного определения этих двух элементов. Проводились следующие опыты.

Первый метод основан на том, что после отделения меди в виде медного серноцианида молибден определялся в растворе либо волюметрическим методом титрования марганцевокислым калием, либо количественным определением в виде $Mo O_2 (C_9 H_6 NO)_2$. Как можно установить из полученных значений, этот новый метод дает весьма точные результаты, из которых видно, что разницы между вычисленными количествами и количествами, найденными экспериментальным путем, являются для молибдена порядка десятичных долей миллиграмма, а именно максимум +0,0003, а для меди ±0,05 г%.

Преимущество этого метода состоит в том, что при его применении требуется в три раза меньше времени, чем при применении классического метода.

Второй метод основан на осаждении меди в виде $[Cu\ Py_2 (SCN)_2]$ в присутствии виннокаменной кислоты, необходимой для сохранения молибдена в растворе; молибден определяется затем в фильтрате в виде оксихинолата.

Значительное преимущество этого второго метода состоит в том, что он дает точные результаты и помимо того позволяет провести отделение и количественное определение обоих элементов приблизительно за три часа волюметрическим или гравиметрическим путем. На основании полученных результатов, было установлено, что для молибдена найденные разницы не превышают порядка десятичных долей миллиграмма ±0,0003 и для меди ±0,04 г%.

В настоящем сообщении авторами указаны два точных и быстрых метода для отделения меди от молибдена и количественного их определения. Каждый из этих методов может быть с успехом применен и для анализа молибденовых руд и молибденовых соединений.

NOUVELLES MÉTHODES DE SÉPARATION DU CUIVRE D'AVEC LE MOLYBDÈNE ET DE DOSAGE DE CES DEUX ÉLÉMENTS

(RÉSUMÉ)

L'analyse des minéraux de molybdène, des concentrés de molybdène et des ferromolybdènes pose le problème de la séparation du cuivre d'avec le molybdène, problème présentant des difficultés pratiques et exigeant un long temps de travail. Le but des recherches présentées, a été de trouver une méthode expéditive et précise pour séparer le cuivre du molybdène et doser les deux éléments. Les procédés utilisés ont été les suivants.

Après la séparation du cuivre sous forme de thiocyanate cuivreux, on détermine le molybdène en solution par la méthode volumétrique avec du permanganate de potassium ou bien on procède au dosage du molybdène sous forme de $MoO_2 (C_9H_6NO)_2$. La nouvelle méthode conduit à des résultats très précis, comme on peut le constater en examinant les valeurs obtenues: les différences entre les quantités calculées et les quantités trouvées par voie expérimentale ont atteint, pour le molybdène, un maximum de +0,0003 g; pour le cuivre, la différence a été de ±0,05 g %.

La méthode présente l'avantage d'un temps de travail trois fois plus court que pour la méthode classique.

Le second procédé de séparation du cuivre du molybdène est basé sur la précipitation du cuivre sous forme de $[Cu\ Py_2(SCN)_2]$ en présence d'acide tartrique, nécessaire pour maintenir le molybdène en solution qui est ensuite dosé sous forme d'oxyquinolate.

La seconde méthode présente l'avantage de donner des résultats précis et de n'exiger que trois heures pour séparer et doser les deux éléments. En examinant les résultats obtenus on constate que, pour le molybdène, les différences sont comprises entre $\pm$ 0,0003 g et que, pour le cuivre, la différence est de $\pm$0,04 g%.

En conclusion, les Auteurs ont réussi à établir deux méthodes précises et expéditives pour séparer le cuivre du molybdène et les doser; chaque méthode pouvant également être appliquée à l'analyse des minéraux de molybdène et aux combinaisons du molybdène.

BIBLIOGRAFIE

1. W. Werz, Z. Anal. Chem., 1935, vol. 100, p. 245.
2. H. B. Knowples, Bur. of. Stand., 1932, vol. 9, p. 1—7.
3. S. Yagoda a W. Fales, J. Amer. chem. Soc., 1938, vol. 60, p. 640.
4. L. Silverman, Ind. Eng. Chem. Anal., 1940, vol. 12, p. 343.
5. M. L. Rivot, C. R., 1854, vol. 38, p. 686; Z. anorg. Chem., 1901, vol. 26, p. 230; J. Prakt. Chem., 1854, vol, 62, p. 252; Chem. Gaz., 1854, vol. 11, p. 257.
6. G. Spacu şi J. Dick, Z. Anal. Chem., 1927, vol. 71, p. 185.
7. I. Treadwell şi Nieriker, Helv. Chim. Acta, 1941, vol. 24, p. 1098.
8. G. Bălănescu, Ann. Chi., anal. appl. 2, 1930. vol. 12, p. 259; Z. anal. Chem., 1931, vol. 83. p. 470.
9. R. Berg, Pharm. Ztg., 1926, vol. 71, p. 1542.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 1—2, 1954

OBŢINEREA SĂRURILOR DE POTASIU DIN MINERALE INDIGENE

DE

SANDA LUPAN

Comunicare prezentată de academician G. SPACU în şedinţa din 12 octombrie 1953

EXTRAGEREA POTASIULUI DIN FELDSPAŢI SUB FORMĂ DE CLORURĂ DE POTASIU

Introducere. Obţinerea sărurilor de potasiu este o problemă importantă pentru ţara noastră, deoarece aceste săruri, utilizate în special pentru îngrăşăminte, sînt procurate actualmente în întregime din import. Dacă ţinem seama de consumul mare anual de săruri de potasiu, ne dăm bine seama de importanţa pe care ar avea-o obţinerea acestor săruri din materii prime indigene.

Materia primă. Pentru ţările lipsite de zăcăminte de săruri de potasiu, acest element ar mai putea fi extras, după o metodă veche, din cenuşa diferitelor plante şi eventual din melasă. Acestea au însă şi alte întrebuinţări. Există în schimb cantităţi mari de silicaţi de potasiu, care sînt foarte răspîndiţi.

Silicaţii de potasiu variază de la leucite, care se dezagregă cu uşurinţă chiar prin tratare cu acizi, pînă la ortoză, care rezistă mai mult la agenţii de dezagregare. Zăcăminte de leucite nu se cunosc pînă acum la noi în ţară. Conţinutul în oxid de potasiu al feldspaţilor de tipul ortozei ajunge pînă la 11 şi 12%. Din acest motiv s-a pus problema extragerii potasiului din feldspaţi.

Feldspaţii potasici se pot prezenta în mai multe modificaţii. In lucrarea de faţă încercările au fost făcute pe probe de pegmatite cu un conţinut ridicat de ortoză.

Analizînd aceste probe am găsit următoarea compoziţie:

Bioxid de siliciu	67,89 g%
Oxid de aluminiu	17,70
Oxid de fier (III)	urme
Oxid de calciu	0,40
Oxid de magneziu	0,75
Oxid de sodiu	1,27
Oxid de potasiu	11,25
Bioxid de titan	urme
Oxid de mangan	absent
Apa totală	0,40
Total	99,66

Metoda de lucru. Metodele citate în lucrările de specialitate, pentru extragerea potasiului din silicaţi, diferă foarte mult, după felul materialului utilizat în acest scop.

Pentru natura materialului nostru, două metode păreau mai interesante şi anume:

I. Dezagregarea cu var sub presiune.

II. Dezagregarea prin calcinare la temperatură ridicată, cu un amestec de clorură de calciu şi carbonat de calciu.

I. DEZAGREGAREA CU VAR SUB PRESIUNE

După datele găsite în lucrările de specialitate, se pare că s-ar putea obţine lucrînd în anumite condiţii, un randament pînă la 90% din potasiul conţinut în silicat. Randamentul variază foarte mult cu condiţiile de lucru, mai ales cu presiunea.

Unii autori, care au utilizat aceeaşi metodă pentru dezagregarea feldspaţilor, susţin însă că prin simpla încălzire cu var sub presiune, se obţin randamente mult mai mici şi anume numai pînă la 20—21%.

Aceste rezultate minime ne-au fost confirmate şi de încercările făcute pe materialul utilizat de noi.

Am făcut următoarele încercări:

1. S-a încălzit un amestec de 100 g feldspat potasic (pulverizat) cu un conţinut de 11,25 % K_2O cu 200 g var proaspăt calcinat şi apă, la 200°C sub o presiune de 18 at, timp de 6 ore. Acestea ar constitui condiţiile optime citate în lucrările de specialitate, pentru a obţine un randament de circa 90%.

Din încercările noastre s-a văzut, însă, că în aceste condiţii a trecut în soluţie numai 21 % din cantitatea totală de potasiu existentă în feldspat.

Pentru siguranţă s-a dozat atît potasiul trecut în soluţie, cît şi cel rămas în reziduu.

Incercările au fost efectuate într-o autoclavă cu o capacitate de $1^1/_2$ l.

2. După ce s-au calcinat 50 g de feldspat (pulverizat) la 800 —850°C timp de 30 de minute, s-au amestecat cu 100 g var şi cu apă, apoi preparatul acesta a fost încălzit în autoclavă în aceleaşi condiţii ca mai sus. Randamentul în potasiu obţinut a fost de aceeaşi ordine de mărime ca şi la prima încercare. Rezultatele sînt trecute în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Extracţia potasiului cu var sub presiune

Nr.	Feldspat	Presiune	Temperatură	Timp	K_2O trecut în soluţie din cantitatea totală de potasiu
1	100 g	18 at	200°C	6 ore	21 %
2	50 g calcinat la 850 °C	18 . . . 20 at	200°C	6 ore	20 %

II. DEZAGREGAREA PRIN CALCINARE LA TEMPERATURĂ RIDICATĂ CU CLORURĂ DE CALCIU ŞI CARBONAT DE CALCIU

Rezultate mult mai mulţumitoare am obţinut însă prin calcinarea feldspatului cu un amestec de clorură de calciu şi carbonat de calciu.

Materia primă — clorura de calciu şi carbonatul de calciu — constituie un deşeu de la fabricarea sodei prin procedeul amoniacal.

Aceste materii prime înainte de a fi întrebuințate trebuie să fie uscate. Carbonatul de calciu poate fi utilizat tot atît de bine ca și varul.

Aparatura. Pentru încercările făcute cu 10 g feldspat am utilizat un creuzet mare de fier, care era introdus într-un cuptor încălzit cu un injector cu gaz metan. Cuptorul atingea în timp de 25—30 de minute, temperatura de 800°C.

Pentru cantități mai mari de substanță (100 g pînă la 500 g) s-a construit un cuptor din cărămizi de șamotă, care era încălzit cu același injector cu gaz metan. Amestecul ce urma să fie calcinat era introdus într-un recipient *A*, făcut dintr-o țeavă de oțel cu diametrul de 80 mm și de 450 mm lungime (fig. 1).

Cu acest cuptor se putea atinge în 30 de minute o temperatură de 850—860°C.

Pentru încercări pe scară pilot și industrială, s-ar putea utiliza cuptoare rotative asemănătoare cu cele folosite la fabricarea cimentului.

Majoritatea încercărilor au fost făcute cu o cantitate de 10 g feldspat, pentru a stabili amestecul optim, temperatura de calcinare, ca și durata acesteia.

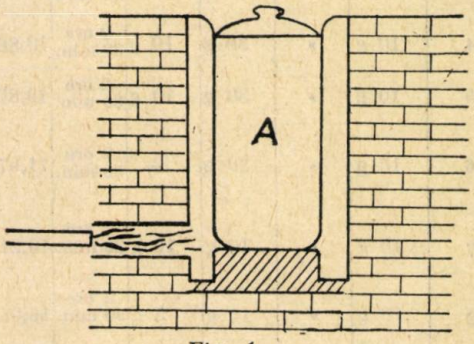


Fig. 1

După acestea am efectuat o serie de încercări, utilizînd 100 g, 250 g și 500 g feldspat, în scopul de a verifica rezultatele anterioare, obținute cu cantitățile reduse de feldspat.

Toate aceste rezultate sînt trecute în tabloul nr. 2. Pentru a stabili cantitatea de potasiu trecută în soluție, s-a dozat atît potasiul din soluție, cît și cel rămas nedezagregat în reziduu.

Din aceste rezultate se pot trage următoarele concluzii:

Influența timpului de calcinare. Din încercările 2 și 3 se constată că la o durată de încălzire pînă la o oră și jumătate, randamentul obținut este mai mic decît la o durată mai lungă de încălzire. Randamente bune s-au obținut prin calcinarea amestecului timp de două ore și jumătate, timp socotit din momentul în care cuptorul a atins temperatura necesară.

Temperatura. Temperatura optimă s-a arătat a fi cea de 800—850°C. La o temperatură mai ridicată (încercarea 3) pot avea loc pierderi de potasiu prin volatilizare. În același timp se produce la temperaturi ridicate o vitrificare a masei, care se întărește prin răcire și se sfărîmă ulterior foarte greu.

Amestecul optim. Din încercările făcute, cele mai multe au avut drept scop să stabilească amestecul optim ce urma să fie calcinat, pentru a ajunge la un randament cît mai mare în potasiu solubil (tabloul nr. 2).

Atunci cînd s-a lucrat numai cu clorură de calciu (încercarea 6) sau cu un exces de clorură de calciu (încercarea 8) s-au obținut randamente destul de bune. Masa obținută are o oarecare fluiditate la temperatură ridicată, așa încît ar putea fi turnată, permițînd lucrul în sistem continuu. Însă prin răcire masa se întărește și nu poate fi sfărîmată decît cu mare greutate. In același timp, recipientul de fier în care s-a făcut calcinarea, este puternic atacat.

Tabloul nr. 2

Extracţia potasiului cu clorură de calciu şi carbonat de calciu

Nr. crt.	Feldspat potasic	Conţinut în K_2O	$CaCl_2$	CO_3Ca	Timp	Greutatea reziduului	K_2O în soluţie% din cantitatea totală de K_2O	K_2O în reziduu % din cantitatea totală de K_2O	K_2O pierdut prin volatilizare	Observaţii
Proba 1		9,93%								
1	1 g	»	3 g	1 g	1 oră	—	95%	—	—	In creuzet de platină la suflător
2	10 g	»	30 g	10 g	45 min.	19,14 g	75,5%	24%	0,5%	In creuzet de fier. Temp. 800—850°C.
3	10 g	»	30 g	10 g	1 oră 30 min.	18,27 g	80%	11,3%	8,7%	Temp. peste 900°C.
4	10 g	»	30 g	10 g	2 ore 30 min.	19,86 g	95%	4,4%	0,6%	Temp. 800—850°C
5	10 g	»	30 g	10 g	2 ore 30 min.	19,87 g	93,5%	6,0%	0,5%	Temp. 800—850°C
6	10 g	»	30 g	—	2 ore 30 min.	11,67 g	95%	0,8%	4,2%	Creuzetul de fier este atacat. Masa se întăreşte prin răcire.
7	10 g	»	10 g	10 g	2 ore 30 min.	19,21 g	74,5%	2,5%	0,5%	Nu atacă creuzetul. Masa se sfărîmă uşor
8	10 g	»	10 g	5 g	2 ore 30 min.	16,08 g	92%	8%	—	Creuzetul e atacat. Masa se sfărîmă greu.
9	10 g	»	10 g	20 g	2 ore 30 min.	25,40 g	94%	6%	—	Nu atacă creuzetul. Masa se sfărîmă uşor.
Proba 2		11,25%								
10	10 g	»	20 g	10 g	2 ore 30 min.	20,55 g	84%	12,3%	3,7%	Nu atacă creuzetul, dar masa se sfărîmă greu.
11	10 g	»	20 g	10 g	2 ore 30 min.	21,02 g	84%	10,5%	5,5%	Nu atacă creuzetul, dar masa se sfărîmă greu
12	10 g	»	10 g	10 g	2 ore 30 min.	19,80 g	72,5%	22%	5,5%	Nu atacă creuzetul, dar masa se sfărîmă greu
13	10 g	»	30 g	10 g	2 ore 30 min.	20,80 g	85%	9,5%	5,5%	Masa se sfărîmă greu
14	10 g	»	5 g	10 g	2 ore 30 min.	21,56 g	65%	30%	5%	Masa se sfărîmă uşor
15	100 g	»	100 g	200 g	2 ore 30 min.	—	85%	nedozat	—	
16	250 g	»	250 g	625 g	2 ore 30 min.	720 g	86%	»	—	Masa răcită se sfărîmă cu uşurinţă
17	500 g	»	500 g	1000 g	2 ore 30 min.	1390 g	81%	»	—	Masa se sfărîmă ceva mai greu decît la încercarea 16

Mărind cantitatea de carbonat de calciu din amestec, masa obținută nu mai este fluidă, însă după răcire ea se sfărîmă, cu atît mai ușor, cu cît cantitatea de carbonat de calciu este mai mare. Randamentul în potasiu solubil nu este influențat, dacă s-a adăugat clorură de calciu în cantitate suficientă. Numai în două cazuri s-au obținut randamente mai mici și anume:

1) In încercarea 14, cînd $CaCl_2$ se găsește în cantitate prea mică (1/2 din cantitatea de feldspat utilizat).

2) Atunci cînd amestecul a fost format din cantități egale de feldspat, clorură de calciu și carbonat de calciu (încercarea 7 și 12).

Adausul de CO_3Ca înlătură în același timp atacarea recipientelor metalice în care facem calcinarea.

Lucrînd cu cantități mai mari de feldspat și urmărind obținerea unei mase care să poată fi scoasă cu ușurință din recipient fără ca randamentul să fie influențat (încercarea 16), am ajuns la concluzia că amestecul optim de calcinat este următorul:

1 parte feldspat
1 parte clorură de calciu anhidră
2,5 părți carbonat de calciu anhidru.

Feldspatul trebuie redus în pulbere fină, iar carbonatul și clorura de calciu trebuie sfărîmate mărunt, pentru a obține un amestec cît mai omogen. Din același tablou mai rezultă că lucrînd cu două probe diferite de feldspat, din regiuni diferite, randamentele pe care le-am obținut nu au fost aceleași. Acest fapt poate fi pus în legătură cu o structură și compoziție mineralogică deosebită.

SEPARAREA POTASIULUI DE CALCIU

După terminarea calcinării, masa răcită după ce a fost scoasă din creuzet, a fost sfărîmată și tratată cu apă caldă, pentru a trece clorura de potasiu în soluție. După filtrarea și spălarea reziduului cu apă caldă s-a procedat la analiza soluției filtrate.

In această soluție, chiar atunci cînd am lucrat cu 30 g clorură de calciu și 10 g carbonat de calciu, pentru 10 g feldspat, n-am mai găsit nici urmă de silice, fier sau aluminiu.

Această soluție conține numai clorură de potasiu și clorură de calciu. Cantitatea de calciu din soluție variază cu cantitatea de clorură de calciu utilizată în amestecul inițial. Atunci cînd se întrebuințează cantități de $CaCl_2$ egale cu aceea de feldspat, cantitatea de calciu rămasă în soluție a fost aproape egală cu aceea de potasiu, 10 . . . 15 g calciu pentru 10 g potasiu.

În vederea separării clorurii de potasiu de clorura de calciu am încercat mai multe procedee, pentru a stabili care din acestea ar fi mai avantajos.

Metodele încercate pentru separarea potasiului de calciu sînt următoarele:

1) Precipitarea calciului cu carbonat de potasiu.
2) Precipitarea calciului cu bioxid de carbon și amoniac.
3) Precipitarea calciului ca sulfat de calciu.
4) Separarea calciului cu materiale schimbătoare de ioni.
5) Separarea clorurii de potasiu cu ajutorul cristalizărilor repetate.

Fiecare din aceste procedee prezintă unele avantaje și dezavantaje.

1) *Separarea prin precipitarea calciului cu carbonat de potasiu*

In acest caz, calciul trece în carbonat de calciu, care precipită, după reacţia

$$CaCl_2 + CO_3K_2 = CO_3Ca + 2\ KCl$$

cu formarea unei cantităţi echivalente de clorură de potasiu, care se va adăuga la clorura de potasiu existentă în soluţie.

Precipitarea calciului se face tot atît de bine lucrînd fie la temperatura camerei, fie la cald (60 . . .70°C).

Pe această cale se poate obţine o separare completă a calciului, iar pierderile în potasiu sînt mici, 1 . . . 3% din cantitatea totală de potasiu extrasă din feldspat. Această cantitate de potasiu, care-i destul de mică, este reţinută de precipitatul de carbonat de calciu.

Acest procedeu necesită încă un exces de carbonat de potasiu faţă de clorura de calciu din soluţie.

2) *Separarea prin precipitarea calciului cu un curent de bioxid de carbon şi amoniac*

Prin introducerea unui curent de bioxid de carbon în soluţie se formează carbonat de calciu, dar în acelaşi timp se produce şi o cantitate echivalentă de acid clorhidric, care dizolvă carbonatul de calciu format. Numai în cazul cînd acidul clorhidric este neutralizat pe măsură ce se formează, se poate produce o precipitare completă a calciului

$$CaCl_2 + CO_2 + H_2O = CO_3Ca + 2\ HCl$$

Făcînd această neutralizare cu amoniac, astfel încît să se menţină soluţia la un pH mai mare de 8 (viraj cu fenolftaleină), s-a putut obţine o precipitare completă a calciului.

Precipitarea s-a făcut la cald, pentru ca bicarbonatul de calciu solubil, eventual format, să fie trecut în carbonat de calciu insolubil.

Precipitatul de carbonat de calciu obţinut în aceste condiţii nu reţine decît urme de potasiu (0,1% din cantitatea totală de potasiu).

Prin neutralizarea cu amoniac a acidului clorhidric rezultat din reacţie, se formează însă o cantitate echivalentă de clorură de amoniu, care va trebui îndepărtată prin calcinare şi recuperată prin sublimare.

3) *Separarea prin precipitarea calciului ca sulfat de calciu*

Adăugînd în soluţie o cantitate de acid sulfuric atît cît este necesar pentru precipitarea calciului prezent în soluţie, se obţine în adevăr un precipitat abundent de sulfat de calciu, însă o mare parte din calciu rămîne în soluţie datorită solubilităţii sulfatului de calciu.

Pe măsură ce se concentrează soluţia, se precipită noi cantităţi de sulfat de calciu, fără însă ca precipitarea să poată fi completă.

Metoda este greoaie şi nu permite o separare completă a calciului de potasiu.

Altfel, sulfatul de calciu precipitat reţine numai 2 . . .3% din cantitatea totală de potasiu.

4) *Separarea calciului cu ajutorul schimbătorilor de ioni*

Trecînd o soluție care conține ioni de calciu și de potasiu, printr-un zeolit sau o rășină schimbătoare de ioni, cationul bivalent — calciul — va fi mai puternic reținut decît potasiul.

Dacă schimbătorul a fost saturat în prealabil cu potasiu, la trecerea soluției el va reține ionii de calciu, eliberînd cantitatea echivalentă de ioni de potasiu printr-o tratare ulterioară cu acid clorhidric, schimbătorul se regenerează putînd fi utilizat din nou după o prealabilă saturare cu ioni de potasiu.

Incercările noastre au fost făcute cu o rășină schimbătoare de ioni de tip Wofatit. 20 g din acest Wofatit au fost introduse într-un tub de sticlă, obținîndu-se astfel o coloană înaltă de 30 cm. Acesta a fost în prealabil saturat cu ioni de potasiu, prin trecerea unei soluții de clorură de potasiu 10%.

S-a trecut apoi prin acest schimbător, astfel pregătit, o soluție care conținea 2,1 g clorură de calciu și 0,45 g clorură de potasiu.

Cum capacitatea de schimb a acestor rășini este relativ mică — în general 2 mval/g, nu tot calciul a fost reținut printr-o primă încercare.

Prin treceri succesive ale soluției prin schimbătorul mereu regenerat, s-a putut obține o separare completă a calciului.

Schimbătorul saturat cu ioni de calciu este regenerat prin trecerea unei soluții de acid clorhidric de 5—10%, pînă ce tot calciul a fost deplasat datorită înlocuirii cu ioni de hidrogen.

Wofatitul acid este saturat apoi din nou cu o soluție de clorură de potasiu. Regenerarea pare că se poate face la infinit.

Singurul inconvenient al metodei rezidă în faptul că la saturarea schimbătorului cu calciu, nu tot potasiul este înlocuit cu ioni de calciu, ceea ce constituie o pierdere în potasiu. Această pierdere poate ajunge pînă la 20—25% din cantitatea de potasiu extrasă din feldspat.

Prin faptul că, după cum am spus, capacitatea de schimb a Wofatitului este mică, după un calcul aproximativ ar fi necesar pentru prelucrarea a 1 kg feldspat (circa 100 g potasiu), aproximativ 5 kg Wofatit, care poate fi însă regenerat mereu,

5) *Separarea clorurii de potasiu cu ajutorul cristalizărilor repetate*

Metoda care ni s-a părut cea mai indicată, mai ales pentru prelucrarea cantităților mari de minereu, este aceea a separării clorurii de potasiu prin cristalizări repetate.

Ținînd seama de diferența de solubilitate dintre clorura de potasiu și clorura de calciu, aceasta din urmă fiind aproape de două ori mai solubilă decît clorura de potasiu, se poate obține o bună separare între aceste două săruri.

Soluția care conține amestecul celor două săruri a fost concentrată pînă nu s-a mai observat formarea unor cristale de clorură de potasiu. Densitatea acestei soluții, determinată cu balanța Mohr-Westphal, a fost de

$$d = 1{,}51$$ ceea ce reprezintă 49° Bé.

Cristalele de clorură de potasiu obținute au fost dizolvate în apă și cristalizate a doua oară. De fiecare dată cristalele au fost filtrate printr-o pîlnie Büchner, la trompă, fără să fie spălate.

Dozînd calciul în clorura de potasiu obținută după două cristalizări, am găsit un conținut de 2,62 g % CaO.

Această clorură de potasiu dizolvată şi cristalizată a treia oară ne-a condus la un produs cu 0,93 g % CaO.

Prin spălarea cristalelor cu alcool de 96%, în care clorura de calciu este solubilă, iar clorura de potasiu este solubilă numai foarte puţin, s-au obţinut cristale cu un conţinut de numai 0,22 g% CaO.

Tabloul nr. 3 cuprinde rezultatele obţinute cu diferitele metode de separare utilizate.

Tabloul nr. 3

Separarea calciului de potasiu

Procedeul	Pierderi în potasiu	Calciu rămas în KCl	Observaţii
1. Precipitare cu CO_3K_2 ..	1...3%	absent	Necesar un exces de CO_3K_2
2. Precipitare cu CO_2 + NH_3	0,1%	absent	Formare de NH_4Cl .
3. Precipitare ca sulfat de calciu	2... 3%	separare incompletă	Separare incompletă a calciului. Metodă greoaie.
4. Separare cu schimb de ioni	20...25%	urme	
5. Prin cristalizări repetate:	—	—	
După 3 cristalizări ..	—	0,93%	
După spălare cu alcool	—	0,2%	

INCERCĂRI DE EVENTUALĂ UTILIZARE A REZIDUURILOR

După calcinarea amestecului şi extragerea clorurii de potasiu cu apă, rămîne un reziduu, în cantitate destul de mare (tabloul nr. 2), alcătuit din combinaţii ale calciului cu silicea şi cu alumina din feldspat, ca şi dintr-un exces de carbonat şi oxid de calciu hidratat.

Analizînd reziduurile rezultate din încercări, am obţinut următoarele cifre (din tabloul nr. 4).

Tabloul nr. 4

Compoziţia chimică a reziduului

Reziduul nr.	Amestecul din care a rezultat	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	P.C.	K_2O
1	1 Feldspat 1 $CaCl_2$ 2 CO_3Ca	22,4	4,3	3,0	44,5	—	24,1	1,3
2	1 Feldspat 1 $CaCl_2$ 2,5 CO_3Ca	22,1	2,4	0,6	52,5	—	17,2	0,6

Aceste reziduuri au fost predate prof. Șerban Solacolu care, împreună cu dr. D. Totoescu, au făcut următoarele încercări în vederea utilizării acestor reziduuri ca lianți hidraulici.

A. Incercări cu reziduul nr. 1 ca adaos la cimentul Portland

La un clincher de ciment Portland obișnuit, de la fabrica de ciment Turda (notat în tabel clincher standard) s-au făcut probe cu adaosuri de 30 %, 45 % și 60 % reziduu (cu adaus normal de 3 % gips).

Omogenizarea și măcinarea amestecurilor s-a făcut în mori, pînă la o finețe de circa 5 % reziduu pe sita de 4900 ochiuri /cm^2.

In tabloul nr. 5 se găsesc rezultatele obținute pe microprobe Kühl și anume, probe de compresiune și probe de încovoiere. Cifrele indicate reprezintă media a cîte 6 probe.

Din rezultatele obținute de prof. S. Solacolu și dr. D. Totoescu, reiese că reziduul nr. 1 s-ar putea utiliza ca adaos la ciment în proporție de cel mult 30 %, cu toate că la probele de 7 zile se constată o mică scădere a rezistenței.

Tabloul nr. 5

Comportarea reziduului nr. 1 ca ciment

Proba de 7 zile

	Clincher standard	30% reziduu +70% clincher	45% reziduu + 55% clincher	60% reziduu +40% clincher
Compresiune	223	160	115	62
Incovoiere ..	8,9	9,8	5,9	5,5

Proba de 28 de zile

	Clincher standard	30% reziduu + 70% clincher	45% reziduu +55% clincher	60% reziduu +40% clincher
Compresiune	265	338	205	114
Incovoiere ..	13,0	16,3	11,2	8,4

B. Incercări cu reziduul nr. 2 pentru obținerea unui clincher de ciment Portland

Din reziduul nr. 2 s-a preparat un amestec, conform datelor din tabloul nr. 6.

Arderea amestecului s-a făcut la 1430 . . . 1450°C, obținînd-se un produs normal vitrifiat.

Clincherul a fost apoi măcinat cu adaos de 3 % gips și s-au confecționat microprobe Kühl la 7 și 28 de zile.

Rezultatele obținute sînt trecute în tabloul nr. 7.

Din aceste cifre rezultă că produsul obținut este corespunzător cimentului P 400.

Tabloul nr. 6

Compoziţia amestecului preparat din reziduu nr. 2

Amestec		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Pierdere la calcinare	Suma
Reziduu 2	100	22,1	2,4	0,6	52,5	17,2	94,8
Bauxită	7	0,46	3,41	2,16	—	0,73	6,76
Amestec	107	22,56	5,81	2,76	52,5	17,93	—
Calcar	24	—	—	—	13,5	10,5	24
Făină brută	131	22,56	5,81	2,76	66,0	28,43	125,56

Tabloul nr. 7

Compoziţia reziduului nr. 2 ca ciment

	Proba de 7 zile		Proba de 28 zile	
	Clincher Turda de referinţă	Clincher din reziduul 2	Clincher Turda de referinţă	Clincher din reziduul 2
Compresiunea..	223	181	265	347
Incovoierea....	8,9	8,5	13,0	17,2

În concluzie propunem, pentru extragerea potasiului din feldspaţi, următoarea metodă:

Proba de felspat fin pulverizată trebuie amestecată cît mai intim cu o parte egală de clorură de calciu anhidră, în granule fine şi cu 2,5 părţi carbonat de calciu anhidru.

Amestecul trebuie calcinat într-un cuptor special la o temperatură de 800—850°C, timp de 2 ore şi 30 minute, socotite din momentul în care cuptorul a atins temperatura necesară (măsurată cu pirometrul).

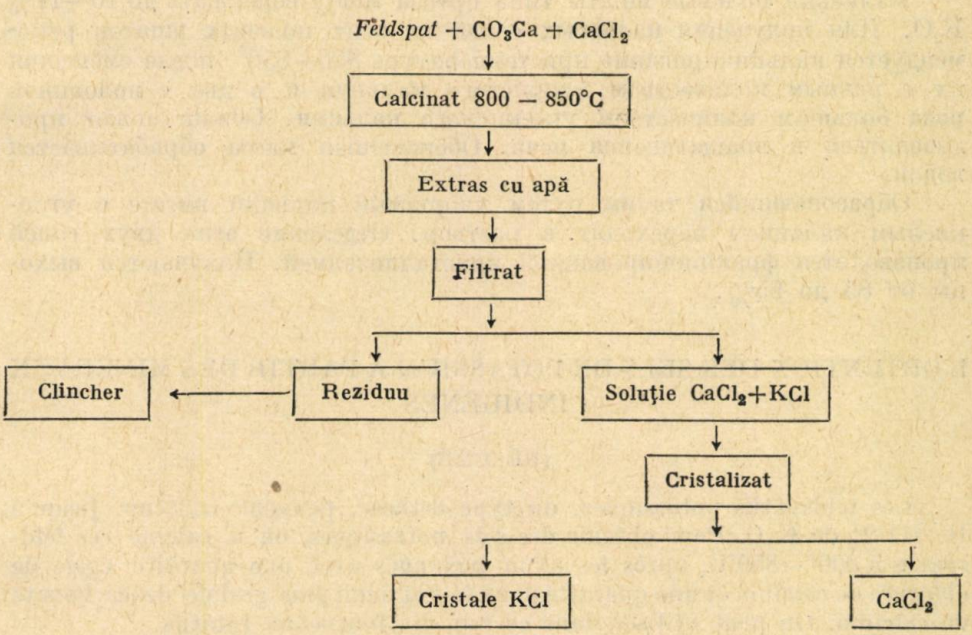
După răcire, masa calcinată va fi scoasă din recipient, sfărîmată şi tratată cu apă. Soluţia care conţine potasiul solubil este filtrată, pentru a o separa de reziduu.

Filtratul este supus apoi unei cristalizări fracţionate.

Reziduul uscat este prelucrat mai departe pentru obţinerea clincherului, conform indicaţiilor specificate mai sus.

Clorura de calciu, rămasă de la cristalizare, care de altfel mai conține mici cantități de clorură de potasiu, poate fi uscată și utilizată la dezagregarea unei noi probe de feldspat.

Schema procedeului pentru obținerea clorurii de potasiu din feldspați este următoarea



CONCLUZII

Metoda de dezagregare a feldspaților, pe care am propus-o, a condus la rezultate foarte mulțumitoare pe materialul cercetat de noi. Faptul că lucrînd cu aceeași metodă, pe două probe diferite de feldspat, am obținut randamente diferite în potasiu (85 % și 95 %), faptul că, lucrînd în condiții optime, după metoda încălzirii cu var sub presiune, am obținut totuși rezultate mult mai mici decît cele arătate în (1), (2), (3), (4), ca și rezultatele contradictorii din (1), (2), (3), (4), ne fac să ne gîndim că aceeași metodă va da rezultate diferite pe probe diferite de feldspați. Rezultatele depind de structura și de compoziția mineralogică a feldspaților.

Metoda propusă a fost special aleasă, deoarece prezintă un mod de atac mai puternic, care pare să fie aplicabil pentru toate felurile de feldspați potasici.

Drept sursă de carbonat de calciu se poate utiliza carbonatul de calciu provenit de la fabricarea sodei prin procedeul amoniacal.

In același timp, rezultă o cantitate de reziduu, care poate fi utilizat la obținerea unui ciment de marca P 400.

Laboratorul de chimie anorganică al Facultății de chimie,
Universitatea «Prof. C. I. Parhon»,
București

ДОБЫВАНИЕ КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ МИНЕРАЛОВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Калиевые полевые шпаты типа ортоза могут содержать до 10—11% K_2O. Для получения калиевых солей из этих полевых шпатов рекомендуется кальцинирование при температуре 800—850° после смешения их с равным количеством хлористого кальция и в два с половиной раза большим количеством углекислого кальция. Обжиг может производиться в вращающейся печи. Обожженная масса обрабатывается водой.

Образовавшийся таким путем хлористый кальций вместе с углекислым кальцием переходят в раствор. Отделение этих двух солей производится фракционированной кристаллизацией. Получаются выходы от 85 до 95%.

L'OBTENTION DES SELS DE POTASSIUM À PARTIR DES MINÉRAUX INDIGÈNES

(RÉSUMÉ)

Les feldspaths potassiques, du type orthose, peuvent contenir jusqu'à 10—11 % de K_2O. Pour obtenir des sels potassiques, on a calciné ces feldspaths à 800°—850°C, après les avoir mélangés avec une quantité égale de chlorure de calcium et une quantité deux fois et demi plus grande de carbonate de calcium. On peut utiliser dans ce but des fourneaux rotatifs.

La masse calcinée est traitée par l'eau. Le chlorure de potassium formé passe en solution, ainsi que le chlorure de calcium. On sépare ces deux sels par cristallisations fractionnées. Les rendements obtenus vont de 85 % à 95%.

BIBLIOGRAFIE

1. B. Neumann u. F. Draidbach, Z. f. anorg. Chem., 1916, vol. 93, p. 313.
2. O. Aschan, Z. f. anorg. Chem., 1912, vol. 74, p. 55.
3. J. G. A. Rhodin, Chem. Z., 1901, vol. II, p. 242; Journ. Soc. Chem. Ind., 1901, vol. 20, p. 439.
4. E. S. Tomula, Chem. Z., 1939, vol. I, p. 211; 1944, vol. I, p. 1314.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 1—2, 1954

CERCETĂRI ASUPRA PROCESULUI DE OXIDARE A ULEIURILOR VEGETALE. VARIAŢIA SOLUBILITĂŢII ULEIURILOR SUFLATE ÎN FURFUROL*)

DE

E. ANGELESCU şi F. EŞANU

Comunicare prezentată de academician G. SPACU în şedinţa din 5 octombrie 1953

În Notele (1), (2), (3), am studiat solubilitatea cîtorva uleiuri vegetale în furfurol şi am elaborat tehnica determinării unei noi constante a uleiurilor vegetale: *punctul de furfurol.* Din cercetările făcute s-a văzut că solubilitatea unui ulei în furfurol depinde direct de nesaturarea uleiului şi, din acest punct de vedere, punctul de furfurol este analog cu indicele de iod care arată şi el, într-un fel mai direct, acest grad de nesaturare. Punctul de furfurol însă, pare să indice nu numai această nesaturare globală ci şi repartiţia ei pe diferitele catene ale moleculei de gliceridă. Într-adevăr, spre deosebire de indicele de iod care înregistrează dubla legătură oriunde ar fi ea plasată, furfurolul este sensibil la diferitele moduri de aranjare a dublelor legături unele faţă de altele, avînd capacitatea de a dizolva mai bine acele gliceride în care dublele legături sînt grupate mai mult pe aceeaşi catenă, decît gliceridele în care nesaturarea este repartizată uniform pe toate catenele acizilor graşi. Prin urmare, punctul de furfurol poate da o indicaţie suplimentară faţă de indicele de iod, permiţînd, pînă la un punct, caracterizarea unui ulei în care dublele legături sînt grupate în gliceride polietilenice.

Pentru a stabili unele relaţii mai precise între constituţia chimică a gliceridelor şi solubilitatea lor în furfurol, precum şi pentru a extinde aplicaţiile determinării punctului de furfurol la diverse procese tehnologice, am urmărit variaţia solubilităţii în furfurol a unui ulei de floarea soarelui în decursul hidrogenării (4).

S-au luat, în acest scop, probe de ulei la anumite timpuri de la începutul procesului de hidrogenare, obţinîndu-se astfel o familie de uleiuri analoge, derivate din acelaşi ulei iniţial şi care nu diferă între ele decît prin gradul lor de nesaturare. Alte cercetări (5) au arătat că formarea acizilor trans în timpul hidrogenării (elaidinizarea) nu influenţează punctul de furfurol, după cum această izomerizare nu influenţează nici indicele de iod.

---

*) Precizăm că este vorba de furfuraldehidă.

Acestor probe li s-au determinat constantele care pot da indicaţii asupra gradului de nesaturare: indice de iod, indice de refracţie, punct de topire şi punct de furfurol. Pentru fiecare probă s-a stabilit şi curba de echilibru între două faze lichide, în amestec cu furfurolul.

Cercetările întreprinse asupra acestei familii de uleiuri conduc la cîteva concluzii cu caracter mai general, dintre care cele mai importante sînt următoarele:

Schimbările constantelor în decursul hidrogenării arată că punctul de furfurol al diverselor probe variază în sens invers cu indicele de iod şi cu indicele de refracţie şi în acelaşi sens cu punctul de topire; punctul de furfurol poate servi, prin urmare, pentru controlul hidrogenării ca şi celelalte constante, folosite în acelaşi scop.

Se confirmă pînă la un punct că hidrogenarea uleiului de floarea soarelui prezintă caracterul unei reacţii monomoleculare.

In ceea ce priveşte caracterul mai mult sau mai puţin selectiv al hidrogenării, este de observat că variaţia punctului de furfurol poate să dea indicaţii mai sigure decît indicele de iod.

Corelaţia dintre indicii de iod şi punctele de furfurol ale diverselor probe arată că punctul de furfurol este mai sensibil la trecerea de la gliceride linoleice la gliceride oleice decît la trecerea de la gliceride oleice la cele saturate. Se confirmă astfel concluzia trasă din cercetările noastre anterioare, că punctul de furfurol poate să dea indicaţii mai complete decît indicele de iod, asupra constituţiei gliceridelor nesaturate care intră în compoziţia uleiurilor.

Solubilitatea diverselor probe în furfurol prezintă variaţii caracteristice, atît în funcţie de gradul de nesaturare, cît şi în funcţie de temperatură. Din aceste variaţii, se pot scoate concluzii practice asupra condiţiilor în care trebuie condusă extracţia selectivă cu furfurol, în vederea obţinerii unui extract dotat cu anumite calităţi, imprimate de conţinutul în gliceride polietilenice.

Un alt proces tehnologic important în industria uleiurilor vegetale este acela al oxidării şi al polimerizării, prin tratament termic. La acest tratament sînt supuse uleiurile sicative şi semisicative, în vederea fabricării firnisurilor folosite pentru protecţia suprafeţelor şi pentru industria electrotehnică.

In procesul de sicativare au loc, simultan sau consecutiv, procese de oxidare şi de polimerizare. Gliceridele polietilenice conduc prin oxidare şi polimerizare la combinaţii macromoleculare care se unesc progresiv unele cu altele, pentru a forma o reţea macromoleculară unică, tridimensională, insolubilă şi infuzibilă, care constituie pelicula protectoare. In decursul procesului de sicativare, se produc prin urmare modificări profunde ale constituenţilor uleiurilor vegetale, modificări care se vor traduce prin variaţii importante ale proprietăţilor fizico-chimice ale uleiurilor. De un deosebit interes sînt modificările solubilităţii în diferiţi dizolvanţi şi mai ales în dizolvanţii care, ca furfurolul, prezintă o selectivitate accentuată pentru acele categorii de gliceride care intervin în mod special în procesul sicativării.

După cum se ştie, transformările observate în pelicula de ulei supusă acţiunii aerului în procesul sicativării sînt în esenţă aceleaşi ca transformările suferite de un ulei în timpul suflării unui curent de aer, la o temperatură ridicată. Şi în acest caz au loc procese de oxidare şi de polimerizare,

care modifică profund constituţia componenţilor uleiului şi în special a gliceridelor polietilenice.

In procesul autooxidării unui ulei, la prepararea uleiului suflat, dispar o parte din dublele legături, care sînt înlocuite cu diferite funcţii, dintre care vom menţiona următoarele:

grupări peroxidice
grupări hidroperoxidice (—OOH)
oxizi de etilen
grupări oxidrilice şi dienolice
grupări cetonice
punţi de oxigen între catene diferite
cicluri dioxanice între catene diferite.

Cum suflarea curentului de aer se face la temperatură înaltă, pot avea loc şi polimerizări prin sinteze dien, în care trei duble legături sînt înlocuite cu un ciclu hexagonal cu o singură dublă legătură.

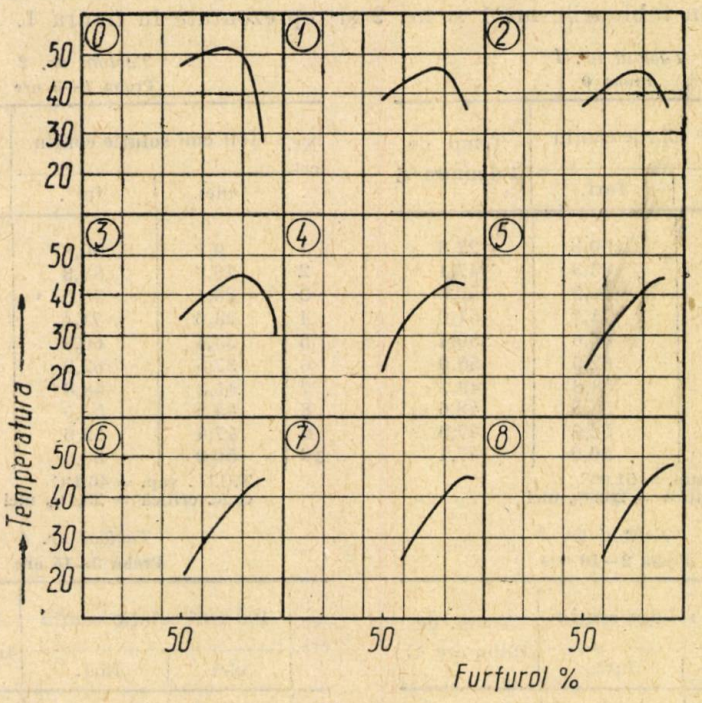


Fig. 1

Unele din aceste funcţii apar din primul moment, iar altele se formează cu timpul, astfel încît constituţia uleiului se schimbă continuu în cursul procesului de suflare. Atît reacţiile dintre diferitele funcţii polare cît şi sintezele dien, stabilind noi legături între catenele acizilor, conduc la o mărire a moleculelor, dacă acizii care se leagă între ei aparţin la gliceride diferite.

Variaţia solubilităţii în furfurol, în funcţie de timpul de oxidare, va putea da indicaţii asupra unora dintre aceste modificări. De exemplu, variaţia punctului de furfurol ne va putea da indicaţii asupra formării grupărilor oxidril, deoarece acestea coboară foarte mult punctul de furfurol al unui

ulei (dovadă că uleiul de ricin, format în cea mai mare parte din gliceride ale acidului ricinoleic — acid oxietilenic — se amestecă în orice proporţii cu furfurolul). O altă indicaţie ce ne va putea da variaţia solubilităţii în furfurol a uleiului suflat, în funcţie de timpul suflării, se referă la influenţa măririi moleculelor gliceridelor, ca urmare a legăturilor intermoleculare prin punţi de oxigen sau prin polimerizări de tip dien.

Pe de altă parte, astfel de cercetări ar putea arăta dacă punctul de furfurol poate fi folosit şi pentru urmărirea şi controlul procesului tehnologic al suflării uleiurilor.

Cercetările au fost făcute asupra unui ulei de floarea-soarelui rafinat, care a fost supus oxidării într-un curent de aer, timp de 40 ore, la temperatura de 190—195°C. Din cinci în cinci ore, s-a luat din vasul de reacţie cîte o probă (în total 8 probe, numerotate de la 1 la 8 în tablourile următoare) şi fiecărei probe i s-a determinat curba de solubilitate în furfurol, procedînd în modul expus în lucrările noastre anterioare. Rezultatele obţinute sînt date în tablourile nr. 1 şi nr. 9 şi reprezentate în figura 1.

Tabloul nr. 1

Proba 0

Nr. crt.	100 cm³ soluţie conţin		Temp. de tulburare °C
	ulei	furf.	
1	9,2	90,8	27,3
2	16,7	83,3	47,1
3	23,1	76,9	50,3
4	28,6	71,4	51,0
5	33,4	66,6	50,4
6	37,5	62,5	50,0
7	41,2	58,8	49,2
8	44,5	55,5	48,6
9	47,4	52,6	47,9
10	50,0	50,0	47,1

T.C.D. sup. = 51,0°C
conc. critică = 28,6% ulei

Tabloul nr. 2

Proba 1—5 ore

Nr. crt.	100 cm³ soluţie conţin		Temp. de tulburare °C
	ulei	furf.	
1	9,2	90,8	35,5
2	16,7	83,3	44,0
3	23,1	76,9	46,1
4	28,6	71,4	45,5
5	33,4	66,6	44,4
6	37,5	62,5	43,1
7	41,2	58,8	42,0
8	44,5	55,5	40,8
9	47,4	52,6	39.4
10	50,0	50,0	38,1

T.C.D . sup. = 46,1°C
conc. critică = 23,1% ulei

Tabloul nr. 3

Proba 2—10 ore

Nr. crt.	100 cm³ soluţie conţin		Temp. de tulburare °C
	ulei	furf.	
1	9,2	90,8	37,3
2	16,7	83,3	44,6
3	23,1	76,9	45,7
4	28,6	71,4	45,0
5	33,4	66,6	43,5
6	37,5	62,5	42,1
7	41,2	58,8	40,8
8	44,5	55,5	39,6
9	47,4	52,6	38,3
10	50,0	50,0	36,9

T.C.D. sup. = 45,7°C
conc. critică = 23,1% ulei

Tabloul nr. 4

Proba 3—15 ore

Nr. crt.	100 cm³ soluţie conţin		Temp. de tulburare °C
	ulei	furf.	
1	4,8	95,2	29,5
2	9,2	90,8	40,0
3	16,7	83,3	44,2
4	23,1	76,9	44,7
5	28,6	71,4	43,0
6	33,4	66,6	41,6
7	37,5	62,5	39,9
8	41,2	58,8	38,4
9	44,5	55,5	37,0
10	47,4	52,6	35,5
11	50,0	50,0	34,0

T.C.D. sup. = 44,7°C
conc. critică = 23,1% ulei

Tabloul nr. 5
Proba 4—20 ore

Nr. crt.	100 cm³ soluție conțin		Temp. de tulburare °C
	ulei	furf.	
1	9,2	90,8	42,5
2	16,7	83,3	43,6
3	23,1	76,9	41,7
4	28,6	71,4	39,0
5	33,4	66,6	36,5
6	37,5	62,5	34,4
7	41,2	58,8	32,5
8	44,5	55,5	28,9
9	47,4	52,6	25,9
10	50,0	50,0	23,5

T.C.D. sup. = 43,6 °C
conc. critică = 16,7% ulei

Tabloul nr. 6
Proba 5—25 ore

Nr. crt.	100 cm³ soluție conțin		Temp. de tulburare °C
	ulei	furf.	
1	9,2	90,8	44,1
2	16,7	83,3	43,2
3	23,1	76,9	39,9
4	28,6	71,4	36,7
5	33,4	66,6	33,9
6	37,5	62,5	31,3
7	41,2	58,8	28,9
8	44,5	55,5	26,9
9	47,4	52,6	24,3
10	50,0	50,0	22,8

T.C.D. sup. = 44,1 °C
conc. critică = 9,2 % ulei

Tabloul nr. 7
Proba 6—30 ore

Nr. crt.	100 cm³ soluție conțin		Temp. de tulburare °C
	ulei	furf.	
1	9,2	90,8	44,7
2	16,7	83,3	42,6
3	23,1	76,9	39,2
4	28,6	71,4	35,6
5	33,4	66,6	32,7
6	37,5	62,5	30,6
7	41,2	58,8	27,9
8	44,5	55,5	25,6
9	47,4	52,6	23,1
10	50,0	50,0	21,0

T.C.D. sup. = 44,7 °C
conc. critică = 9,2 % ulei

Tabloul nr. 8
P oba 7—35 ore

Nr. crt.	100 cm³ soluție conțin		Temp. de tulburare °C
	ulei	furf.	
1	4,8	95,2	44,5
2	9,2	90,8	45,0
3	16,7	83,3	41,6
4	23,1	76,9	37,4
5	28,6	71,4	34,0
6	33,4	66,6	30,7
7	37,5	62,5	27,5
8	41,2	58,8	24,2
9	44,5	55,5	miscibil
10	47,4	52,6	la tempera-
11	50,0	50,0	tura camerei

T.C.D. sup. = 45,0 °C
conc. critică = 9,2 % ulei

In primul tablou, sînt indicate datele privitoare la uleiul inițial, supus oxidării.

La determinarea solubilității în furfurol, s-au întîmplat dificultăți datorite în special creșterii mari a viscozității uleiului suflat, ceea ce îngreuna măsurarea exactă a cantității de ulei și citirea temperaturilor de tulburare. Din această cauză, pentru ultimele probe, curbele nu sînt complete, lipsind datele privitoare la amestecurile bogate în furfurol. Curbele obținute, deși incomplete, pot da totuși indicații interesante, deoarece cuprind un domeniu de concentrații în ulei de la 0 la 50%, domeniu în care intră atît temperatura critică de dizolvare, cît și punctul de furfurol.

Pentru a putea urmări mai bine variația constantelor uleiului în timpul suflării, am arătat în tabloul nr. 10, datele cele mai caracteristice ale probelor și anume: temperatura critică de dizolvare superioară, concentrația uleiului la punctul critic și punctul de furfurol. In figura 2, sînt reprezentate grafic variațiile acestor constante, în funcție de timpul de suflare.

Tabloul nr. 9

Proba 8—40 ore

Nr. crt.	100 cm³ soluţie conţin		Temp. de tulburare °C
	ulei	furf.	
1	4,8	95,2	48,5
2	9,2	90,8	48,0
3	16,7	83,3	44,2
4	23,1	76,9	40,1
5	28,6	71,4	36,8
6	33,4	66,6	32,6
7	37,5	62,5	29,0
8	41,2	58,8	25,1
9	44,5	55,5	miscibil
10	47,4	52,6	temperatura
11	50,0	50,0	camerei

T. C. D. sup. = 48,5°C
conc. critică = 4,8 % ulei

Tabloul nr. 10

Variaţia constantelor uleiului în timpul suflării

Nr. probei	Timp în ore de la început. suflării	T.C.D. sup.	Conc. critică % ulei	Punct de furfurol
0	0	51,0	28,6	50,4
1	5	46,1	23,1	44,4
2	10	45,7	23,1	43,5
3	15	44,7	23,1	41,6
4	20	43,6	16,7	36,5
5	25	44,1	9,2	33,9
6	30	44,7	9,2	32,7
7	35	45,0	9,2	30,7
8	40	48,5	4,8	32,6

Examinarea datelor din tablouri şi a figurilor 1 şi 2 ne conduce la cîteva constatări cu caracter mai general, dintre care menţionăm următoarele:

— Pentru toate probele, se constată o solubilitate mult mai mare a furfurolului în ulei decît a uleiului în furfurol, ceea ce face ca întotdeauna curbele să fie deplasate din ce în ce mai mult spre dreapta, pe măsură ce timpul de suflare creşte.

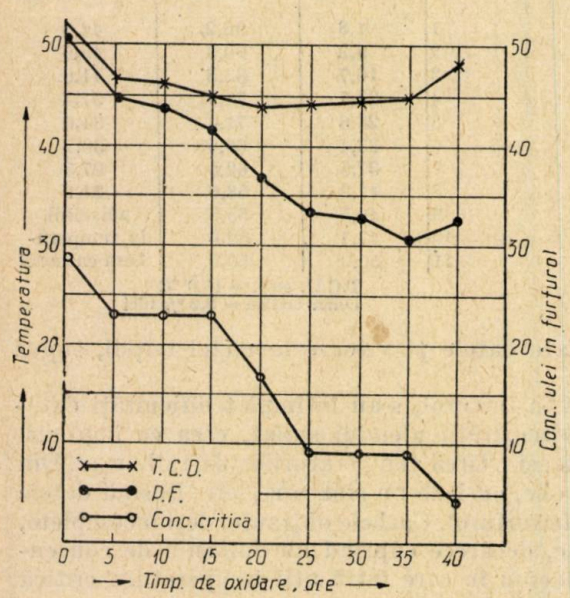


Fig. 2

— Cu înaintarea oxidării, se observă în general o restrîngere a domeniului de neamestecare a celor două faze lichide, cu ascuţirea curbei în domeniul critic; maximul curbei se accentuează din ce în ce mai mult.

— Temperatura critică de dizolvare (T.C.D.) scade la prima probă faţă de aceea a uleiului iniţial, pentru a rămîne practic constantă pentru probele următoare. Pentru proba ridicată după 40 ore, se constată totuşi o uşoară creştere a temperaturii critice de dizolvare.

— In ceea ce priveşte variaţia concentraţiei uleiului la punctul critic, se constată că în general aceasta scade pe măsură ce înaintează procesul oxidării, dar această descreştere nu este continuă ci are loc în trepte.

— Punctul de furfurol prezintă o scădere continuă pe măsură ce înaintează procesul oxidării. Pentru ultima probă, se observă totuşi o uşoară creştere a punctului de furfurol. De altfel, trebuie să menţionăm că această scădere a punctului de furfurol este o consecinţă a deplasării curbelor spre dreapta şi a îngustării domeniului de neamestecare a celor două faze lichide. Din această cauză, punctul de furfurol, care corespunde unui raport de două părţi furfurol la o parte ulei, nu poate da indicaţii sigure asupra variaţiei solubilităţii reciproce a uleiului şi furfurolului, ci numai asupra solubilităţii furfurolului în ulei. Indicaţii mai sigure asupra solubilităţii reciproce putem avea din considerarea temperaturilor critice de dizolvare.

Interpretarea acestor constatări experimentale este destul de dificilă, din cauza extremei complexităţi a fenomenelor care întovărăşesc procesul suflării uleiurilor. Constatarea care ar părea cea mai surprinzătoare este că T.C.D. variază atît de puţin, cu toate schimbările profunde care se produc în constituţia gliceridelor. Intr-adevăr, oricare ar fi grupările funcţionale care iau naştere în gliceride sub acţiunea oxigenului, acestea ar fi trebuit să afecteze mult solubilitatea uleiului în furfurol, determinînd o remarcabilă coborîre a T.C.D. De fapt, prima probă prezintă o coborîre a T.C.D. de cîteva grade faţă de uleiul iniţial dar apoi T.C.D. rămîne practic constantă. Acest rezultat face probabilă ipoteza că prima modificare care se produce în oxidare nu este formarea de funcţiuni OH deoarece acestea ar fi trebuit să producă o coborîre foarte mare a T.C.D. In concordanţă cu ultimele cercetări asupra autooxidării combinaţiilor etilenice, primul stadiu al autooxidării constă în formarea altor compuşi oxigenaţi decît cei alcoolici sau enolici ca de exemplu compuşi peroxidici sau hidroperoxidici, care este probabil că nu afectează solubilitatea în furfurol într-o măsură atît de mare ca grupările OH.

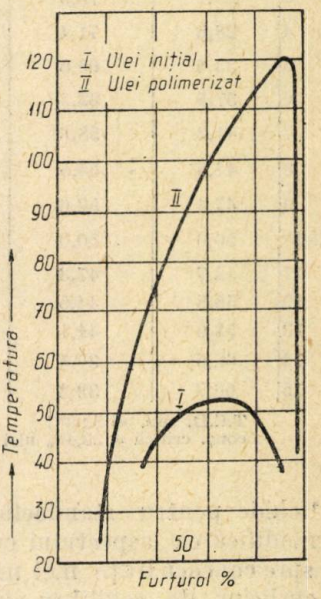


Fig. 3

Faptul că T.C.D. rămîne practic constantă în timpul oxidării arată că, paralel cu formarea grupărilor polare care măresc solubilitatea uleiului în furfurol, au loc, în timp, modificări care determină o micşorare a solubilităţi gliceridelor în furfurol.

Modificările uleiului care ar putea determina o micşorare a solubilităţii reciproce ulei-furfurol sînt acelea care constau dintr-o mărire a moleculelor prin condensare sau polimerizare. Pentru a preciza aceasta, am studiat solubilitatea în furfurol a unui ulei de floarea-soarelui, polimerizat, sub acţiunea căldurii, în absenţa aerului (standoel) iar rezultatele obţinute sînt arătate în tablourile nr. 11 şi nr. 12 şi reprezentate grafic în figura 3.

Prin examinarea datelor şi a curbelor din figura 3 se vede într-adevăr că polimerizarea termică, în absenţa aerului, are ca rezultat o scădere remarcabilă a solubilităţii uleiului polimerizat, în furfurol, cu o ridicare foarte mare a T.C.D. Ceva mai mult, forma curbei de echilibru între două faze

Tabloul nr. 11

Ulei de floarea soarelui, iniţial

Nr.	100 cm soluţie conţin		Temp. de tulbur. °C
	ulei	furfurol	
1	9,1	90,9	37,6
2	16,7	83,3	48,0
3	23,1	76,9	51,7
4	28,6	71,4	52,9
5	33,4	66,6	52,8
6	37,5	62,5	52,5
7	41,2	58,8	52,1
8	44,5	55,5	51,6
9	47,4	52,6	51,1
10	50,0	50,0	50,5
11	52,7	47,3	49,5
12	55,5	44,5	48,2
13	58,9	41,1	46,3
14	62,5	37,5	43,3
15	66,7	33,3	38,9

T.C.D. sup. = 52,8°C
conc. critică = 33,4% ulei

Tabloul nr. 12

Ulei de floarea soarelui polimerizat (Standoel)

Nr.	100 cm^3 soluţie conţin		Temp. de tulburare °C
	ulei	furfurol	
1	2,0	98,0	42,0
2	3,8	96,2	116,0
3	5,7	94,3	118,0
4	7,3	92,7	121,0
5	9,2	90,8	120,0
6	23,1	76,9	112,0
7	28,6	71,4	109,0
8	33,4	66,6	106,0
9	37,5	62,5	102,0
10	41,2	58,8	99,0
11	44,5	55,5	95,0
12	47,4	52,6	92,0
13	50,0	50,0	89,0
14	52,7	47,3	85,4
15	55,6	44,4	82,7
16	58,9	41,1	78,6
17	62,5	37,5	73,1
18	66,7	33,3	66,1
19	71,5	28,5	56,7
20	77,0	23,0	43,2
21	83,4	16,6	24,1

T.C.D. sup. = 121,0°C
conc. critică = 7,3 % ulei

ichide pentru standoelul de floarea-soarelu permite să se interpreteze şi modificarea aspectului curbelor din figurai 1, precum şi deplasarea acestora spre conceentraţii mai mici de ulei: toate aceste modificări ale aspectului curbelor de echilibru sînt datorite formării de molecule mai mari prin condensare sau polimerizare.

În scopul de a controla dacă modificarea curbelor de echilibru ulei suflat-furfurol este generală, am studiat solubilitatea în furfurol a unui ulei de soia oxidat în fabrică timp de 25 de ore, pînă la o viscozitate destul de înaintată. Rezultatele sînt arătate în tablourile nr. 13 şi 14 şi reprezentate în figura 4.

Asupra uleiului de soia suflat se pot face aceleaşi observaţii ca şi asupra uleiului de floarea-soarelui, atît în ceea ce priveşte modificarea aspectului curbelor, cît şi asupra deplasării lor spre concentraţii mai mici de ulei.

Concluzia generală care se desprinde din aceste constatări este că în autooxidarea uleiurilor la temperatură ridicată se produc fenomene cu acţiune antago-

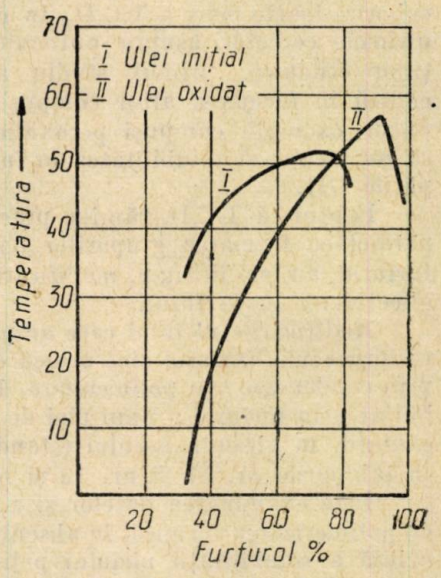


Fig. 4

Tabloul nr. 13

Ulei de soia, inițial

Nr.	100 cm. soluție conțin		Temp. de tulbur.
	ulei	furfurol	
1	16,7	83,3	47,3
2	23,1	76,9	51,2
3	28,6	71,4	51,4
4	33,4	66,6	50,4
5	37,5	62,5	49,7
6	41,2	58,8	48,8
7	44,5	55,5	48,1
8	47,5	52,6	47,3
9	50,0	50,0	46,4
10	52,7	47,3	45,3
11	55,6	44,4	43,8
12	58,8	41,2	41,4
13	62,5	37,5	38,4
14	66,7	33,3	34,3
15	71,5	28,5	30,0

T.C.D. sup. = 51,3°C
Conc. critică = 26 % ulei

Tabloul nr. 14

Ulei de soia oxidat (suflat)

Nr.	100 cm soluție conțin		Temp. de tulbur.
	ulei	furfurol	
1	1,1	98,9	44,0
2	2,9	97,1	48,0
3	3,9	96,1	50,0
4	4,8	95,2	51,6
5	5,7	94,3	53,0
6	7,3	92,7	55,5
7	8,3	91,7	56,2
8	9,2	90,8	57,1
9	16,7	83,3	53,4
10	23,1	76,9	50,1
11	28,6	71,4	46,9
12	33,4	66,6	43,9
13	37,5	62,5	40,8
14	41,2	58,8	38,7
15	44,5	55,5	35,9
16	47,4	52,6	33,6
17	50,0	50,0	31,0
18	52,7	47,3	27,9
19	55,6	44,4	24,2
20	58,9	41,1	19,3
21	62,5	37,5	12,7
22	66,7	33,3	4,2

T.C.D. sup. = 57,1°C
conc. critică = 9,2 % ulei

nistă asupra solubilității uleiului respectiv în furfurol: se formează grupări polare care măresc solubilitatea uleiului în furfurol, dar simultan sau consecutiv se produc molecule mari prin condensare sau polimerizare, care determină o micșorare a solubilității uleiului în furfurol. Rezultatul acestor acțiuni antagoniste este că T.C.D. a sistemului ulei suflat-furfurol nu este afectată decît foarte slab. Această variație mică a solubilității reciproce face ca determinarea T.C.D. a sistemelor ulei-furfurol să nu poată servi pentru controlul în timp al procesului tehnologic al suflării. În schimb însă, punctul de furfurol care corespunde unui amestec de două părți furfurol pentru o parte ulei poate da oarecare indicații asupra evoluției procesului de suflare, deoarece dă indicații asupra deplasării curbelor de echilibru, deplasare în strînsă legătură cu modificările intervenite în timpul oxidării uleiului.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ. ИЗМЕНЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МАСЕЛ, ОКИСЛЯЕМЫХ В ФУРФУРОЛЕ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящем сообщении авторы изучали изменение растворимости в фурфуроле (фурфуральдегид) масла, подвергаемого окислению с

целью исследования и этим путем химических изменений, происходящих во время процесса окисления.

Общий вывод, сделанный на основании полученных результатов, указывает, что при самоокислении масел при высокой температуре происходят явления, оказывающие противоположное влияние на растворимость соответствующего масла в фурфуроле; образуются полярные группировки, повышающие растворимость масла в фурфуроле, но одновременно или последовательно вследствие конденсации или полимеризации образуются высокомолекулярные соединения, вызывающие снижение растворимости масла в фурфуроле. Результатом этих противоположных действий является то, что критическая температура растворения системы окисленное масло-фурфурол подвергается их влиянию лишь в очень слабой степени. Это небольшое изменение взаимной растворимости приводит к тому, что определение критической температуры растворения систем масло-фурфурол не может служить контролем во время технического процесса окисления. Взамен этого, точка растворения фурфурола, соответствующая смеси двух частей фурфурола на одну часть масла, может дать некоторые указания о ходе процесса окисления, так как ею указывается перемещение кривых равновесия, тесно связанное с изменениями, происшедшими во время окисления масла.

RECHERCHES AU SUJET DU PROCESSUS D'OXYDATION DES HUILES VÉGÉTALES. VARIATION DE LA SOLUBILITÉ DES HUILES OXYDÉES EN FURFUROL

(RÉSUMÉ)

Dans ce travail, les Auteurs ont étudié la variation de la solubilité dans le furfurol (furfuraldéhyde) d'une huile soumise à l'oxydation, afin de suivre par cette voie aussi, les modifications chimiques qui ont lieu au cours du processus d'oxydation.

La conclusion générale qui se dégage des résultats obtenus est que, dans l'auto-oxydation des huiles à une température élevée, des phénomènes à action antagoniste à l'égard de la solubilité de l'huile respective dans le furfurol se produisent; il y a formation de groupements polaires qui augmentent la solubilité de l'huile dans le furfurol mais simultanément ou consécutivement, de grandes molécules se forment par condensation ou par polymérisation, déterminant une diminution de cette solubilité. Le résultat de ces actions antagonistes est que la T.C.D. du système huile oxydée-furfurol, n'est que très légèrement modifiée. Cette faible variation de la solubilité réciproque a l'effet d'empêcher d'utiliser la détermination de la T.C.D. des systèmes huile-furfurol au contrôle du processus technologique d'oxydation dans le temps. Mais en échange, le point de furfurol — qui correspond à un mélange de deux parties de furfurol pour une partie d'huile — peut fournir certaines indications sur l'évolution du processus d'oxydation, étant donné qu'il en fournit sur le déplacement des courbes d'équilibre, qui est en rapport étroit avec les modifications intervenues au cours de l'oxydation de l'huile.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Angelescu şi F. Eşanu, Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R., Seria Mat.-Fiz.-Chim., 1950, t. II, nr. 4, p. 387.
2. — în *Lucrările Sesiunii Generale Ştiinţifice a Academiei R.P.R. din 2—12 iunie 1950*. Ed. Acad. R. P. R., 1951, p. 524.
3. — Revista de Chimie A.S.T., 1950, nr. 1, p. 226.
4. — Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de Ştiinţe Tehnice şi Chimice, 1951, t. III, nr. 2—4, aprilie-decembrie, p. 239.
5. — Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de Ştiinţe Tehnice şi Chimice, 1952, t. IV, nr. 3—4, iulie-decembrie, p. 359.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 1—2, 1954

ACŢIUNEA ANTITUBERCULOASĂ A UNOR ANILE DERIVATE DIN ACIDUL p-AMINOSALICILIC (PAS) ŞI DIN ACIZII p-AMINO-o-HALOGENOBENZOICI

DE

C. V. GHEORGHIU, L. STOICESCU-CRIVETZ, A. TOMA
şi N. CONSTANTINESCU

Comunicare prezentată de academician R. CERNĂTESCU în şedinţa din 8 iunie 1953

Într-o Notă anterioară (1) am arătat că acizii p-amino-o-halogenobenzoici prezintă o acţiune bacteriostatică faţă de bacilii taberculozei *in vitro*, de acelaşi ordin de mărime ca şi acidul p-aminosalicilic (PAS), iar acidul p-amino-o-brombenzoic are o acţiune de patru ori mai mare decît ultimul acid.

Unii derivaţi ai acidului p-aminosalicilic, cum ar fi amidele şi esterii, prezintă aproape aceeaşi acţiune antituberculoasă *in vitro* ca şi acidul liber (2); era interesant de văzut dacă anilele obţinute prin condensarea acidului p-aminosalicilic şi a acizilor p-amino-o-halogenobenzoici cu aldehide aromatice nu ar avea acţiune antituberculoasă.

Ideia de a încerca acţiunea anilelor unor substanţe bacteriostatice o găsim şi la G. Castelfranchi (3), care arată că anilul p-aminofenolului cu reductona (CHOH=COH—CHO) are după 24 ore aceeaşi acţiune bacteriostatică faţă de *Escherichia coli*, ca şi p-aminofenolul însuşi.

Încercările biologice au arătat că anilele acidului p-aminosalicilic şi ale acizilor p-amino-o-halogenobenzoici au în general acţiune inhibitoare asupra creşterii bacilului tuberculozei. Anilul acidului PAS cu aldehida anisică şi picratul anilului aceluiaşi acid cu aldehida p-dimetilamino-benzoică au cam aceeaşi acţiune inhibitoare ca şi PAS (tabloul nr. 1), în timp ce anilul cu aldehida p-dimetilaminobenzoică are o acţiune de cinci ori mai mică. Dea semenea anilele acidului p-amino-o-iodbenzoic cu aldehidele amintite mai sus au cam aceeaşi acţiune inhibitoare ca şi acidul.

Este surprinzător faptul că anilele acidului p-amino-o-clorbenzoic şi p-amino-o-brombenzoic au o activitate inhibitoare mult mai mică decît acizii de plecare; aşa de exemplu, anilul acidului p-amino-o-brombenzoic cu aldehida p-dimetilaminobenzoică are o acţiune de aproximativ 20 de ori mai mică decît acidul corespunzător.

Cum anilele se descompun uşor în componente, aldehida p-dimetilamino-benzoică pusă în libertate, ar putea în acest caz să acţioneze ca şi acidul p-aminobenzoic, fie ca atare, fie după o prealabilă oxidare, ca factor de creş-

tere al bacililor Koch; deci atît această aldehidă, cît şi cea anisică, ar putea avea o acţiune antagonistă faţă de acizii cu acţiune antituberculoasă. Comparînd acţiunea anilelor, ţinînd seama de aldehida de plecare, se constată că anilele preparate cu aldehida anisică sînt mai active decît cele cu aldehida p-dimetilaminobenzoică, care conţin în molecula lor şi o moleculă de apă.

Rezultate promiţătoare oferă picratul anilului cu acidul p-aminosalicilic şi trebuie să vedem dacă şi picraţii anilelor cu acizii p-amino-o-halogenobenzoici nu ar avea acţiune inhibitoare asupra creşterii bacililor tuberculozei, mai ales *in vivo*. Anilul acidului p-aminobenzoic cu aldehida p-dimetil aminobenzoică, cum era de aşteptat, nu are activitate inhibitoare, ca şi acidul de plecare, la concentraţii mai mici de 10^{-3} mol/litru. S-a preparat şi anilul anestezinei cu aldehida p-dimetilaminobenzoică, dar din cauza insolubilităţii sale, nu i s-a încercat acţiunea bacteriostatică.

Anilele preparate cu acizi p-amino-o-halogenobenzoici şi cu acidul p-aminosalicilic au fost izolaţi numai sub forma de clorhidraţi, şi în cazul anilelor cu aldehida p-dimetilaminobenzoică, clorhidraţii conţin şi o moleculă de apă.

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.CH{=}N.C_6H_3X{-}COOH.HCl.H_2O \quad X=OH, Cl, Br\ I.$$

O. Dimroth şi R. Zoeppritz (4) consideră clorhidraţii produselor de condensare între aldehide şi amine aromatice ca avînd, structura:

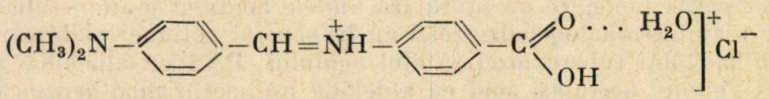
Ar. CHOH. NH. Ar. HCl

deci fiind săruri ale unor carbinoli (produse de adiţie) şi nu săruri ale bazelor Schiff, conţinînd şi apă.

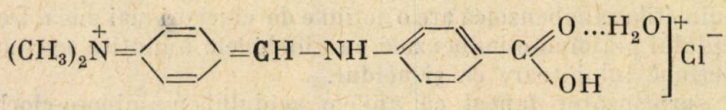
Dacă în adevăr hidraţii anilelor ar avea constituţia atribuită de autorii de mai sus (4), ar fi greu de explicat coloraţia intensă a clorhidraţilor. Foarte probabil, dat fiind culoarea intensă a clorhidraţilor produşilor de condensare dintre acizii aminobenzoici şi aldehida p-dimetil-aminobenzoică, molecula de apă nu se află fixată la legătura dublă CH=N—, ceea ce ar conduce la formarea unor săruri incolore, ci în altă parte, eventual la grupa hidroxilică, fixată printr-o punte de hidrogen.

În adevăr, la încălzire, această moleculă de apă se elimină cu o parte din acidul clorhidric, culoarea anilului se menţine,

Clorhidraţii anilelor formate cu aldehida p-dimetil aminobenzoică, ar avea următoarea structură:

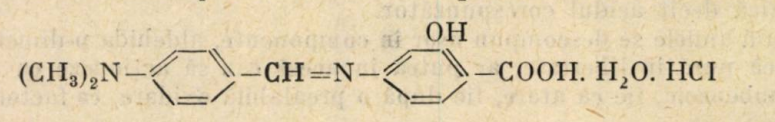


sau eventual



PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. *Clorhidratul acidului p-dimetilaminobenzal-p-aminosalicilic, monohidratat*



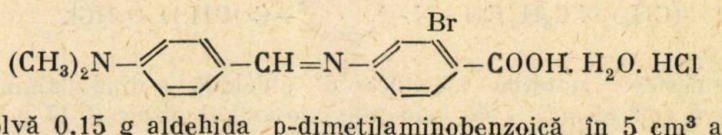
Se solvă 0,15 g aldehidă p-dimetilaminobenzoică în 5 cm^3 alcool și la această soluție se adaugă 0,2 g acid p-aminosalicilic, dizolvat în 10 cm^3 alcool. Prin adăugare de cîteva picături de acid clorhidric se formează imediat un precipitat cristalin de culoare galben-portocaliu (cu p. f. 228°C) care este solubil în apă și în alcool, dar este insolubil în eter. Se solvă în alcaline dînd o culoare galbenă și se reprecipită prin adăugare de acid clorhidric.

Analize

Pentru $C_{16}H_{19}O_4N_2Cl$,	calculat	%	56,50;	H %	5,31;	Cl %	10,49.
	găsit		56,50		5,44		10,16
			56,82		5,41		

Are acțiune antituberculoasă.

2. *Clorhidratul acidului p-dimetilaminobenzal-p-amino-o-brombenzoic monohidratat*



Se solvă 0,15 g aldehida p-dimetilaminobenzoică în 5 cm^3 alcool, iar soluția formată se amestecă cu o soluție obținută din 0,21 g acid p-amino-o-brombenzoic în 20 cm^3 alcool. Amestecul se colorează în galben intens. Prin adăugare de 10 picături acid clorhidric concentrat, culoarea amestecului trece la portocaliu și după puțin timp apare un precipitat cristalin portocaliu (cu p. f. 232°) care este solubil în alcool la rece și în apă la cald. În soluție normală de hidroxid de sodiu se colorează în galben. Precipitatul este insolubil în eter, benzen, ligroină.

Analize

Pentru $C_{16}H_{18}O_3N_2Br$ Cl	calculat	C %	47,57;	H %	4,40		
	găsit		47,53		4,70		
			47,47		4,62		

3. *Clorhidratul acidului p-dimetilaminobenzal-p-aminobenzoic monohidratat*

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-COOH.H_2O.CLH.$$

Se solvă 0,13 g acid p-aminobenzoic în 10 cm^3 alcool și 0,14 g aldehidă p-dimetilaminobenzoică în 10 cm^3 alcool. Se amestecă soluțiile, iar dacă adăugăm acid clorhidric concentrat, se separă un produs de culoare roșu-portocaliu, care nu se topește pînă la 250°C. Dacă în loc de acid clorhidric se adaugă acid sulfuric sau acid acetic, nu se formează precipitat. Numai acidul percloric formează o sare colorată, care se topește peste 250°C.

Analize

Pentru $C_{16}H_{19}O_3N_2Cl$.	Calculat	C%	59,53	H%	6,20	Cl%	11,02
	găsit		59,63		6,04		10,90
			59,75		5,97		

4. *Clorhidratul p-dimetilaminobenzal-p-aminobenzoatul de etil, monohidratat*

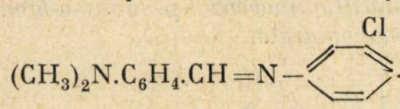
$$(CH_3)_2N.C_6H_4.CH=N.C_6H_4.COOC_2H_5.H_2O.HCl.$$

Se solvă 1 g aldehidă p-dimetilaminobenzoică în 15 cm³ alcool şi 1 g anestezină, în aceeaşi cantitate de alcool. Se amestecă aceste soluţii, iar cînd adăugăm acid clorhidric soluţia se colorează imediat în portocaliu. După cîteva ore se separă cristali portocalii, fuzibili la 218—220°C. Randament 1,7 g.

Analize

Pentru $C_{18}H_{23}O_3N_2Cl$ Calculat Cl % 10,12 găsit 9,87

5. *Clorhidratul acidului p-dimetilaminobenzal-p-amino-o-clorbenzoic, monohidratat*

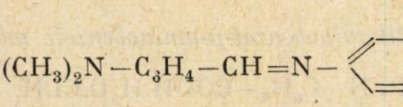


Se amestecă soluţiile alcoolice de aldehidă p-dimetilaminobenzoică (0,14 g în 5 cm³ alcool) şi de acid p-amino-o-clorbenzoic (0,17 g în 10 cm³ alcool) şi apoi se adaugă 3—4 picături de acid clorhidric. Se formează un precipitat cristalin galben cu punctul de fuziune 236°C. Se obţine un randament aproape teoretic.

Analize

Pentru $C_{16}H_{18}O_3N_2Cl_2$	Calculat	C %	53,78	H %	5,04
	Găsit		53,65		5,24
			53,53		5,22

6. *Clorhidratul acidului p-dimetilaminobenzal-p-amino-o-iodbenzoic, monohidratat*

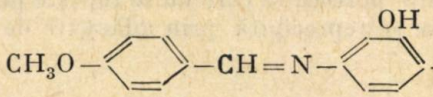


Se prepară ca şi precedentul plecînd de la acidul p-amino-o-iodbenzoic (0,26 g în 10 cm³ alcool) şi aldehidă p-dimetilaminobenzoică (0,14 g în 5 cm³ alcool). Se formează un precipitat cristalin de culoare portocaliu închis. După filtrare şi spălare cu eter se topeşte la 238°C. Se obţine un randament aproape cantitativ.

Analize

Pentru $C_{16}H_{18}O_3N_2ICl$	Calculat	C %	42,81	H %	4,01
	Găsit		43,09		4,18
			43,07		4,12

7. *Clorhidratul acidului p-metoxibenzal-p-aminosalicilic, monohidratat*

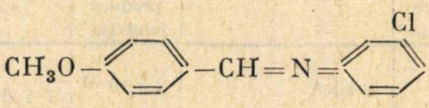


Se solvă 0,15 g PAS în 10 cm³ alcool și 0,13 g aldehidă anisică în 5 cm³ alcool, și apoi se amestecă aceste soluții în care dacă adăugăm 5 picături de acid clorhidric concentrat se formează imediat un precipitat galben deschis fuzibil ca 230°C cu descompunere. Randament 0,2 g.

Analize

Pentru $C_{15}H_{16}O_5NCl$	Calculat	C %	55,30	H %	4,91	Cl % 10,79
	Găsit		55,11		5,13	10,98
			55,24		4,91	

8. *Clorhidratul acidului p-metoxibenzal-p-amino-o-clorbenzoic*

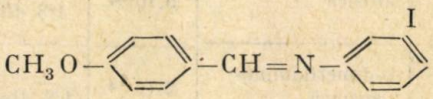


Se prepară ca și precedentul. Obținem cristali colorați în galben deschis.

Analize

Pentru $C_{15}H_{13}O_3NCl_2$	Calculat	C %	55,21	H %	3,98
	Găsit		54,96		4,19
			55,10		4,00

9. *Clorhidratul acidului p-metoxibenzal-p-amino-o-iodbenzoic*

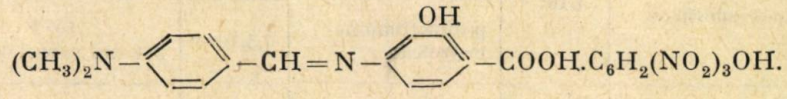


Se prepară ca și precedenții. Obținem cristali galbeni fuzibili la 228°C.

Analize

Pentru $C_{15}H_{13}O_3NICl$	Calculat	C %	43,22	H %	3,11
	Găsit		42,83		3,18
			43,03		3,30

10. *Picratul acidului p-dimetilaminobenzal-p-aminosalicilic*



Se solvă 0,5 g acid p-aminosalicilic în 10 cm³ alcool și la această soluție se adaugă 0,5 g aldehidă p-dimetilaminobenzoică solvită în 10 cm³ alcool.

Dacă adăugăm o soluţie de acid picric (0,2 g acid picric în 10 cm^3 alcool) se formează un precipitat cristalin portocaliu care nu se topeşte pînă la 250°C. Se solvă în alcali, din care se reprecipită prin adăugare de acid picric.

Analize

Pentru $C_{22}H_{19}O_{10}N_3$ Calculat N % 13,50
Găsit 13,56
13,21

Tabloul nr. 1

Concentraţia moleculară limită a aciziilor şi a anilelor corespunzătoare, care produce inhibiţia bacilului tuberculozei

Acidul	Concentraţia moleculară limită care produce inhibiţia	Anilul cu aldehida	Concentraţia moleculară limită care produce inhibiţia	Suprafaţa acoperită cu cultură după 20 zile, la concentrarea de:
Acidul p-aminosalicilic PAS	2.10^{-5}	anisică	$2,5.10^{-5}$	10^{-5} 1/4 din suprafaţă
		p-dimetilamino-benzoică	10^{-4}	10^{-5} toată suprafaţa
		p-dimetilamino-benzoică şi acid picric	$7,5.10^{-5}$	10^{-5} 3/4 din suprafaţă
Acidul p-amino-o-clorbenzoic	5.10^{-5}	anisică	3.10^{-4}	10^{-4} 1/3 din suprafaţă
		p-dimetilamino-benzoică	2.10^{-4}	10^{-4} 1/2 din suprafaţă
Acidul p-amino-o-brombenzoic	5.10^{-6}	anisică	5.10^{-5}	10^{-5} 1/2 din suprafaţă
		p-dimetilamino-benzoică	10^{-4}	10^{-4} toată suprafaţa
Acidul p-amino-o-iodbenzoic	5.10^{-5}	anisică	5.10^{-5}	10^{-5} 1/2 din suprafaţă
		p-dimetilamino-benzoică	$7,5.10^{-5}$	10^{-5} 3/4 din suprafaţă
Acidul p-aminobenzoic	10^{-3}	p-dimetilamino-benzoică	10^{-3}	10^{-4} toată suprafaţa

ÎNCERCĂRI BIOLOGICE

Pentru a se încerca acțiunea bacteriostatică a anilelor acizilor p-aminobenzoic, p-aminosalicilic și p-amino-o-halogenobenzoici asupra culturilor bacilului tuberculozei (B.C.G.) în mediul Sauton, trebuie să se ia 90 cm^3 din soluția nutritivă și 10 cm^3 din soluția de anil, menținîndu-se temperatura la 37,5° C timp de 20 de zile, cînd se face ultima observație.

Rezultatele obținute sînt înscrise în tabloul nr. 1. Pentru a putea compara acțiunea bacteriostatică a anilelor, în tabloul nr. 1 sînt trecute și concentrările moleculare limită (care produc inhibiția creșterii bacilului tuberculozei) ale acizilor de bază, din care se prepară anilele.

ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНОЕ ДЕЙСТВИЕ АНИЛОВ ИЗ НЕКОТОРЫХ АЛЬДЕГИДОВ И *p*-АМИНОСАЛИЦИЛОВОЙ И *p*-АМИНО-*o*-ГАЛОГЕНБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Анилы из анисового и *p*-диметиламинобензойного альдегидов и *p*-аминосалициловой и *p*-амино-*o*-галогенбензойных кислот обладают в большей или меньшей мере угнетающим действием in vitro на рост бациллы Коха.

Анил из анисового альдегида и *p*-аминосалициловой кислоты и пикрат *p*-диметиламинобензилиден-*p*-аминосалициловой кислоты обладают противотуберкулезным действием, близким к действию ПАСК, между тем как действие *p*-диметиламинобензелиден-*p*-аминосалициловой кислоты в пять раз слабее.

Анилы из *p*-диметиламинобензальдегида и *p*-амино-*o*-хлор- и *o*-бромбензойных кислот имеют более слабое бактериостатическое действие, чем *p*-амино-*o*-хлор- и *o*-бромбензойные кислоты.

Очень возможно, что в этом случае освобождающийся *p*-диметиламинобензальдегид окисляется в соответствующую кислоту, которая может служить фактором роста для бациллы Коха, так же как и *p*-аминобензойная кислота.

L'ACTION ANTITUBERCULEUSE DE QUELQUES ANILES DE L'ACIDE p-AMINOSALICYLIQUE (PAS) ET DES ACIDES p-AMINO-o-HALOGÉNOBENZOÏQUES

(RÉSUMÉ)

Les aniles des acides p-amino-o-halogénobenzoïques et du PAS avec les aldéhydes anisiques et p-diméthylaminobenzoïque ont, en général, une action inhibitrice, *in vitro*, sur la croissance du bacille de Koch.

L'anile de l'acide p-aminosalicylique avec l'aldéhyde anisique et le picrate de l'acide p-diméthylaminobenzilidène-o-aminosalicylique ont une action

antituberculeuse proche de celle du *PAS*, tandis que l'acide p-diméthylaminobenzilidène-p-aminosalicylique a une action cinq fois plus faible.

Les aniles de l'acide p-amino-o-iodobenzoïque avec les aldéhydes mentionnées ont presque la même action inhibitrice que l'acide lui même.

Les aniles des acides p-amino-o-chloro-et o-bromobenzoïque avec l'aldéhyde p-diméthylaminobenzoïque, ont une action bactériostatique plus faible que celle des acides correspondants. Dans ces cas, l'aldéhyde que la décomposition des aniles met en liberté, agit, après oxydation, comme facteur de croissance pour le bacille de Koch, de même que l'acide p-aminobenzoïque.

BIBLIOGRAFIE

1. C. V. Gheorghiu, L. Crivetz, A. Toma, N. Constantinescu, Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R., *A*. Matematică, fizică, chimie, geologie, geografie, biologie, ştiinţe tehnice şi agricole, t. I, nr. 10, noiembrie-decembrie, 1949, p. 993.
2. K. Jensen, K. G. Rosdahl, H. Ingvorsten, Acta Chem. Scand., 1948, vol. 2, p. 220.
3. G. Castelfranchi, Gazz. Chim. Ital., 1950, vol. 80, p. 812.
4. O. Dimroth, R. Zoeppritz, Ber., 1902, vol. 35, p. 984.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 1—2, 1954

EXTRAGEREA POTASIULUI DIN ROCI

II. TRATAREA ROCILOR VULCANICE PE CALE HIDROTERMALĂ

DE

M. SAVUL, V. ABABI şi FL. MODREANU

Comunicare prezentată de academician R. CERNĂTESCU în şedinţa din 21 septembrie 1953

Într-o lucrare precedentă, (1) ne-am ocupat de problema extragerii potasiului din roci care se găsesc la noi în ţară. Pentru aceasta, am întrebuinţat metoda hidrotermală, plecînd de la unele granite dobrogene mai bogate în K_2O şi sărace în Na_2O, cum sînt de exemplu acelea de la Geaferca. În Nota prezentă, noi am căutat să extindem această metodă şi pentru alte roci mai bogate în K_2O şi sărace în Na_2O, cum sînt acelea de origine vulcanică de la Somova din Dobrogea şi de la Baia Mare-Tarda în nordul Transilvaniei.

Odată cu aceste încercări am verificat şi aplicabilitatea procedeului pentru rocile cu structură porfirică, deosebită de aceea a granitelor.

1. PORFIRELE CUARŢIFERE DE LA SOMOVA

În apropiere de oraşul Tulcea, la sud de localităţile Somova şi Cîşla, se găsesc mase de porfire cuarţifere care au străbătut calcarele triasice.

Profirele de la Somova-Cîşla sînt de culoare roz deschis, aproape albe. Cu ochiul liber, în masa lor se pot recunoaşte de obicei numai fenocristalele de cuarţ bipiramidat şi numai rareori se pot vedea şi acelea de feldspat.

Textura rocii este uneori net fluidală, iar la porfirul din dealul Tauşan Bair, apar şi goluri de formă alungită elipsoidală, care evidenţiază natura vulcanică şi procesul de curgere laminară a magmei.

Privind la microscop porfirele de la Somova-Cîşla, observăm că elementul care apare vizibil în majoritatea cazurilor este numai cuarţul bipiramidat şi corodat, pe cînd feldspatul ortoz apare numai rar, iar cel albitic şi mai puţin.

Masa fundamentală, în majoritatea cazurilor, are o structură micropoikilitică aşa după cum este definită în atlasul structurilor (2), adică este constituită din granule neregulate de cuarţ, care cuprind în mod poikilitic, microlite de feldspat. În masa porfirelor, în mod secundar se mai întîlnesc filonaşe de cuarţ sau cuiburi constituite din agregate de granule de cuarţ. Rar, se întîlnesc şi fenocristale de feldspat de tipul Schachbrettalbit, care indică o substituţie a feldspatului ortoz prin feldspat albit.

În afară de rocile cu structură porfirică şi masă fundamentală micropoikilitică, se mai găsesc şi roci cu structură afirică, cu masă fundamentală micro-

poikilitică, care se caracterizează macroscopic prin lipsa oricărui fel de fenocristale.

După cum reiese din structurile porfirelor cuarţifere de la Somova-Cîşla, feldspaţii nu s-au individualizat decît rar ca fenocristale; materia feldspatică rămînînd în masa fundamentală.

Acest fapt se confirmă şi prin analiza chimică făcută asupra unei probe de porfir cuarţifer de la Dealul Cortel (proba 931):

	%		%
SiO_2	82,26		82,71
Al_2O_3	7,94		—
K_2O[1])	6,24		6,34
Na_2O	0,36		0,37

Se mai confirmă prin aceste date analitice şi faptul că în secţiunile microscopice din porfire, de obicei lipseşte feldspatul plagioclaz. După conţinutul de SiO_2, roca apare ca una dintre porfirele cele mai acide, care sînt denumite *tordrilite*.

După proporţia de peste 6% K_2O şi numai de 0,36% Na_2O, rezultă că şi aceste porfire, ca şi granitele de la Coşlugea, ar putea folosi ca materie primă pentru extragerea potasiului pe cale hidrotermală.

În eventualitatea unei industrializări a acestor roci, se pune şi problema calcarelor din care să se fabrice varul necesar procesului tehnologic.

În vecinătatea porfirelor se găsesc roci calcaroase care constituie formaţiunea triasică ce cuprinde chiar masele de porfire. Analiza cîtorva probe de roci calcaroase din apropierea porfirelor a dat următoarele rezultate:

Tabloul nr. 1

Rezultatele analizelor rocilor calcaroase

Localitatea	$CaCO_3$ %	$MgCO_3$ %	Reziduu insolubil în HCl %
Cariera Somova (935) (calcar tip. Guttenstein, Dealul Vărăriei)	99,25	0,74	0,47
Valea lui Hristache	45,98	30,24	23,50

Se constată deci că, în formaţiunea triasică, apar şi roci dolomitice, dar se găsesc şi calcare aproape pure, cum sînt acelea exploatate în cariera mare de la Dealul Vărăriei, care pot furniza materia primă pentru fabricarea varului.

La Somova-Cîşla şi problema apei este rezolvată, deoarece la poalele dealului apar bălţi destul de întinse ale Dunării.

Partea experimentală

a. *Stabilirea condiţiilor optime de tratare hidrotermală a rocii.* Pentru extragerea potasiului, s-a întrebuinţat ca materie primă, porfirul cuarţifer din Dealul Cortel, din acelaşi loc de unde s-a luat şi proba 931.

[1]) În aceste analize, determinările alcalinelor s-au făcut după metoda Smith, cu acid cloroplatinic.

poikilitică, care se caracterizează macroscopic prin lipsa oricărui fel de fenocristale.

După cum reiese din structurile porfirelor cuarţifere de la Somova-Cîşla, feldspaţii nu s-au individualizat decît rar ca fenocristale; materia feldspatică rămînînd în masa fundamentală.

Acest fapt se confirmă şi prin analiza chimică făcută asupra unei probe de porfir cuarţifer de la Dealul Cortel (proba 931):

	%		%
SiO_2	82,26		82,71
Al_2O_3	7,94		—
K_2O[1])	6,24		6,34
Na_2O	0,36		0,37

Se mai confirmă prin aceste date analitice şi faptul că în secţiunile microscopice din porfire, de obicei lipseşte feldspatul plagioclaz. După conţinutul de SiO_2, roca apare ca una dintre porfirele cele mai acide, care sînt denumite *tordrilite*.

După proporţia de peste 6% K_2O şi numai de 0,36% Na_2O, rezultă că şi aceste porfire, ca şi granitele de la Coşlugea, ar putea folosi ca materie primă pentru extragerea potasiului pe cale hidrotermală.

În eventualitatea unei industrializări a acestor roci, se pune şi problema calcarelor din care să se fabrice varul necesar procesului tehnologic.

În vecinătatea porfirelor se găsesc roci calcaroase care constituie formaţiunea triasică ce cuprinde chiar masele de porfire. Analiza cîtorva probe de roci calcaroase din apropierea porfirelor a dat următoarele rezultate:

Tabloul nr. 1

Rezultatele analizelor rocilor calcaroase

Localitatea	$CaCO_3$ %	$MgCO_3$ %	Reziduu insolubil în HCl %
Cariera Somova (935) (calcar tip. Guttenstein, Dealul Vărăriei)	99,25	0,74	0,47
Valea lui Hristache	45,98	30,24	23,50

Se constată deci că, în formaţiunea triasică, apar şi roci dolomitice, dar se găsesc şi calcare aproape pure, cum sînt acelea exploatate în cariera mare de la Dealul Vărăriei, care pot furniza materia primă pentru fabricarea varului.

La Somova-Cîşla şi problema apei este rezolvată, deoarece la poalele dealului apar bălţi destul de întinse ale Dunării.

Partea experimentală

a. *Stabilirea condiţiilor optime de tratare hidrotermală a rocii.* Pentru extragerea potasiului, s-a întrebuinţat ca materie primă, porfirul cuarţifer din Dealul Cortel, din acelaşi loc de unde s-a luat şi proba 931.

[1]) În aceste analize, determinările alcalinelor s-au făcut după metoda Smith, cu acid cloroplatinic.

Pentru unitatea de calcul a randamentelor, s-a făcut şi analiza probei medii prin metoda colorimetrică (3) care de altfel s-a folosit şi pentru analiza soluţiilor rezultate din procesul hidrotermal. Rezultatul este: $K_2O = 6{,}22\%$ deci coincide, în limita erorilor experimentale, cu cel obţinut după metoda Smith.

După rezultatele obţinute în lucrarea precedentă (1), în încercările de faţă am menţinut timpul de reacţie constant, de 5 ore, timp care a fost optim. In schimb, înafară de variaţia concentraţiei în CaO, am mai cercetat şi condiţiile optime în ceea ce priveşte variaţia presiunii.

În tabloul nr. 2 dăm rezultatele obţinute prin aceste variaţii: proporţia de CaO întrebuinţată este raportată la o cantitate constantă de 100 părţi rocă, în greutate. Randamentul este calculat în raport cu cantitatea de K_2O conţinut în rocă.

Tabloul nr. 2

Variaţia randamentului de K_2O extras hidrotermal în funcţie de presiune şi cantitatea de CaO

Denumirea probei	Greutatea CaO la 100 g rocă	Presiunea at	Randament %
S_1	100	10	63,0
S_2	100	15	68,2
S_3	100	20	71,5
S_4	150	5	46,3
S_5	150	10	79,0
S_6	150	15	85,7
S_7	150	17	88,3
S_8	150	20	88,5
S_9	200	10	65,6
S_{10}	200	15	77,2
S_{11}	200	20	82,1

Din datele acestui tablou s-a construit diagrama din figura 1, la care în abscisă s-a trecut presiunea P în at, în ordonată proporţia C de CaO, iar randamentele au fost exprimate prin curbe de egal randament, proiectate pe planul PC.

Examinînd tabloul nr. 2 şi figura 1, se constată că la presiune constantă randamentul creşte în raport cu proporţia de CaO pînă la $C = 150$, după care, randamentele încep să scadă. Această constatare este în acord cu rezultatele pe care le-am obţinut în cazul experimentării anterioare cu granite.

Se mai constată apoi că, pentru acelaşi raport de CaO: rocă, randamentul creşte odată cu creşterea presiunii. În figura 2 sînt reprezentate curbele de variaţie a randamentului în funcţie de presiune, pentru: $C = 100$, $C = 150$ şi $C = 200$.

Din aceste curbe rezultă că pînă la presiunea de 10 at, randamentul creşte repede în raport cu presiunea, însă după 10 at, randamentul creşte încet, astfel că de la 15 at în sus, creşterea este atît de mică, încît din punct de vedere practic, nu este necesar de a ridica presiunea peste 15—16 at, deoarece nu este nici economic.

b. Calitatea produsului brut. Pentru a constata calitatea produsului brut, soluţiile obţinute de la probele S_4 şi S_8 au fost tratate pentru a extrage sărurile solide de potasiu. Pentru aceasta, s-a trecut prin soluţii un curent de CO_2 pentru a îndepărta Ca şi Al.

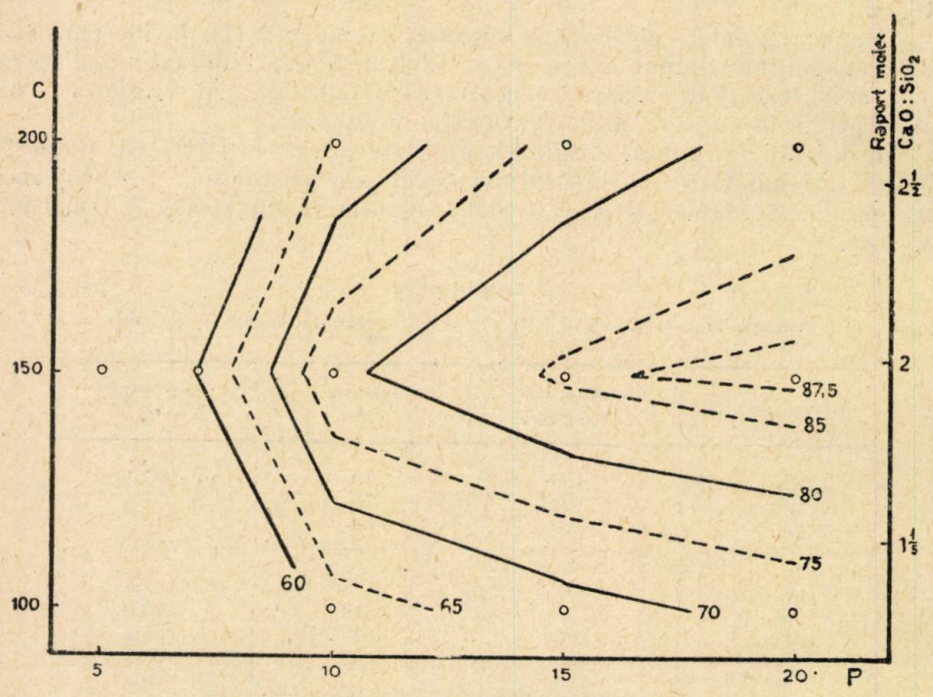


Fig. 1. — Diagrama curbelor de egal randament.

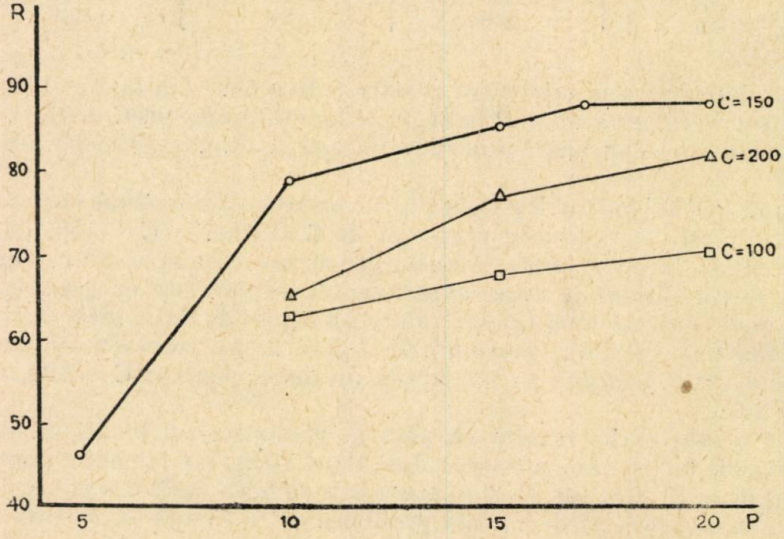


Fig. 2. — Variaţia randamentului de K_2O, în funcţie de presiune.

După tratare cu CO_2, s-a obținut foarte puțin reziduu de $CaCO_3$ și $Al(OH)_3$. Soluția din care s-au îndepărtat Ca și Al, a fost tratată cu HCl și apoi uscată, obținîndu-se astfel un reziduu de o culoare aproape albă, constituită din cloruri. Reziduul care a fost obținut cîntărea 5,6877 g, din care 4,8687 g KCl, adică 85,6 % KCl.

Reziduul mai conținea foarte puțină clorură de fier, din care cauză păstra o nuanță slab gălbuie.

2. TRAHITELE DE LA BAIA-MARE

Înafara rocilor din Dobrogea, care conțin pînă la 6,50 % K_2O, în țara noastră mai există și în alte regiuni roci cu conținut ridicat de K_2O.

Din rocile cunoscute, cele mai bogate în K_2O se găsesc în Transilvania. Astfel, A. V e n d l (4) citează la Roșia Montană riolite cu un conținut de 11,30% K_2O și 0,96 % Na_2O, (după J. S z a d e c z k y). Tot ca roci bogate în potasiu sînt menționate, după M. P a l f y, două riolite de la Baia Mare, dintre care unul conține: SiO_2 = 66,22%; Al_2O_3 = 15,58%; K_2O = =10,02%; Na_2O =0,39%, iar altul conține: SiO_2=63,51 %; Al_2O_3=17,73%; K_2O =9,81% și Na_2O=0,59%.

După descrierea dată de A. V e n d l, aceste roci au fenocristale de feldspat potasic (sanidin), ceva plagioclaz, cuarț corodat, iar amfibolul este dispărut și trasformat în oxid de fier. Masa fundamentală aminteşte textura trahitică fiind constituită parte din ortoz, parte din sticlă.

Feldspații sînt proaspeți, roca nu este propilitizată.

Aceste roci de la Baia Mare sînt dintre acelea care arată, în mare măsură, un chimism trahitic.

Am încercat să aplicăm metoda hidrotermală de extragere a potasiului asupra unei probe de rocă de la Baia Mare-Tarda, obținută prin Comitetul geologic, sub denumirea de trahit.

Roca întrebuințată pentru experimentare, era de culoare albă, pătată pe alocuri, prin alterație, cu impregnații gălbui-brune de hidroxid de fier. Roca era poroasă, iar în golurile porilor era concentrat hidroxidul brun de fier.

La microscop, se observă structura porfirică a rocii, cu fenocristalii constituiți aproape în întregime din feldspat potasic sanidin, aproape uniax; mai rar, se văd și fenocristali de plagioclaz acid și, excepțional, chiar cuarț bipiramidat corodat.

Masa fundamentală este aproape criptocristalină, totuși se deosebesc aşchii de feldspați orientați fluidal într-o masă tulbure, slab impregnate cu hidroxid de fier.

Masa rocii era traversată de o rețea microscopică de fisuri, de-a lungul cărora s-au produs substituiri și noi depuneri de filonașe microscopice de cuarț secundar. În golurile mai însemnate, cristalele păstrează capetele lor cu forme proprii.

Se constată deci că, prin acțiunea soluțiilor s-a produs o însemnată silicifiere a rocii, de-a lungul crăpăturilor, fără ca feldspații potasici să fi suferit o transformare mai însemnată.

Din cauza depunerii de cuarț secundar, compoziția chimică a rocii de la Tarda, nu mai corespunde cu aceea indicată de A. V e n d l, deoarece s-a găsit o proporție mai ridicată de silice.

Analiza acestei roci arată un conținut de SiO_2=71,31%; Al_2O_3=15,94%. Pentru uniformitate, s-a întrebuințat la determinarea potasiului din rocă,

aceeaşi metodă colorimetrică ca şi la analiza produselor obţinute în operaţiile hidrotermale.

S-a găsit în rocă un conţinut de $K_2O = 10,53\%$.

Este de aşteptat deci, ca în rocile de la Baia Mare să se găsească şi părţi din zăcămînt, care să fie mai puţin silicifiate, aşa încît să corespundă analizelor citate de A. Vendl. Acestea vor fi mai avantajoase pentru extragerea potasiului. Ţinînd seama de cantitatea ridicată de SiO_2 (71,31%) a acestor roci, ar fi îndreptăţită denumirea de riolite, totuşi, avînd în vedere că acest conţinut ridicat de silice este datorat acţiunilor secundare, se vede că chimismul rocii nealterate se apropie mai mult de acel trahitic.

Partea experimentală

a. *Stabilirea condiţiilor optime de tratare hidrotermală a rocii.* Ca şi în cazul precedent, timpul de reacţie hidrotermală s-a menţinut constant, de 5 ore.

Pentru tratarea hidrotermală, s-a utilizat CaO variind de la 50 părţi la 200 părţi, pentru 100 părţi rocă, iar presiunile au fost variate de la 10 la 20 at. În determinări a fost utilizat CaO pur.

În tabloul nr. 3 sînt arătate datele obţinute în aceste operaţii.

Tabloul nr. 3

Variaţia randamentului de K_2O extras pe cale hidrotermală din trahitele de la Baia-Mare-Tarda, în funcţie de cantitatea de CaO utilizată şi în funcţie de presiune.

Denumirea probei	Cantitatea de CaO la 100 g rocă	Presiunea at	Randament %
T_1	50	15	16,4
T_2	100	10	37,5
T_3	100	15	53,5
T_4	100	20	55,1
T_5	125	15	66,7
T_6	150	5	42,0
T_7	150	10	88,2
T_8	150	15	97,6
T_9	150	20	98,2
T_{10}	200	10	87,4
T_{11}	200	15	91,3
T_{12}	200	20	92,8

Cu datele obţinute, s-a construit diagrama curbelor de egal randament (fig. 3), în care, în ordonată s-au trecut proporţiile de CaO, iar în abscisă, presiunile *P* folosite în tratarea hidrotermală; curbele de egal randament, au fost proiectate pe planul *PC*.

Din datele arătate în tabloul nr. 3 şi din figura 3, se constată că în general, mersul operaţiei de extragere a K_2O şi în cazul trahitelor, îşi păstrează aceleaşi caracteristici.

Randamentele optime se obţin utilizînd presiunea de 15—20 at şi proporţia de 150 părţi CaO pentru 100 părţi rocă.

La presiune constantă, randamentele cresc mai repede, odată cu creşterea cantităţii de CaO pînă la $C = 150$ g, după care randamentele încep să scadă lent; la aceeaşi proporţie de CaO, randamentele de K_2O extras, cresc vizibil pînă la 15 at, după care creşterea este foarte mică.

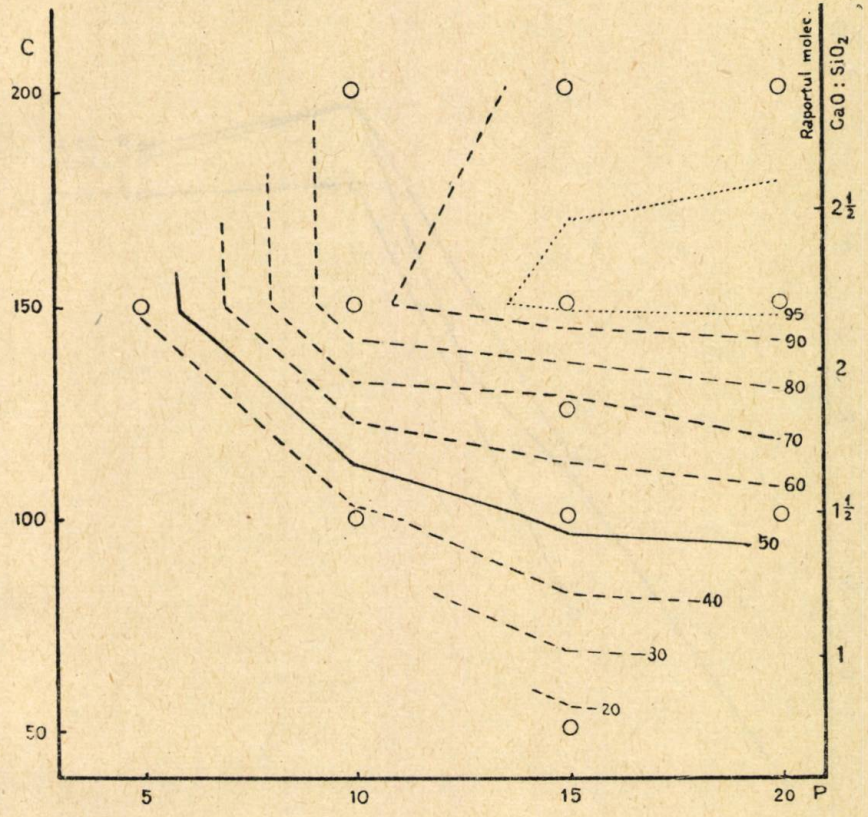


Fig. 3. — Curbele de egal randament obţinute din tratarea hidrotermală a trahitelor.

De notat este faptul că, în cazul trahitelor de la Baia Mare, în aceleaşi condiţii de lucru, se obţin randamente mai mari decît în cazul porfirelor de la Somova. Astfel, în timp ce prin tratarea hidrotermală a porfirelor de la Somova, n-am obţinut randamente mai mari de 88,5% (la 20 at şi $C = 150$), prin tratarea trahitelor de la Baia Mare, randamentul maxim este de 98,2% (proba T_9, obţinută la 20 at cu $C=150$).

În figura 4 este reprezentată variaţia randamentului în funcţie de concentraţiile: $C=50$; $C=100$; $C=150$ şi $C=200$, pentru presiunile de : 10; 12 şi 20 at.

Se constată că randamentele optime se obţin pentru $C=150$. În figura 5, s-a reprezentat variaţia randamentului de K_2O în raport cu presiunea, pentru cazurile: $C=100$; $C=150$; $C=200$.

Se constată că, pentru trahitele de la Baia Mare-Tarda, creşterea curbei este mai accentuată pînă la 15 at şi că o ridicare mai mare de presiune este neeconomică faţă de creşterile ulterioare de randament.

Se mai constată că proporţia optimă de CaO este $C=150$.

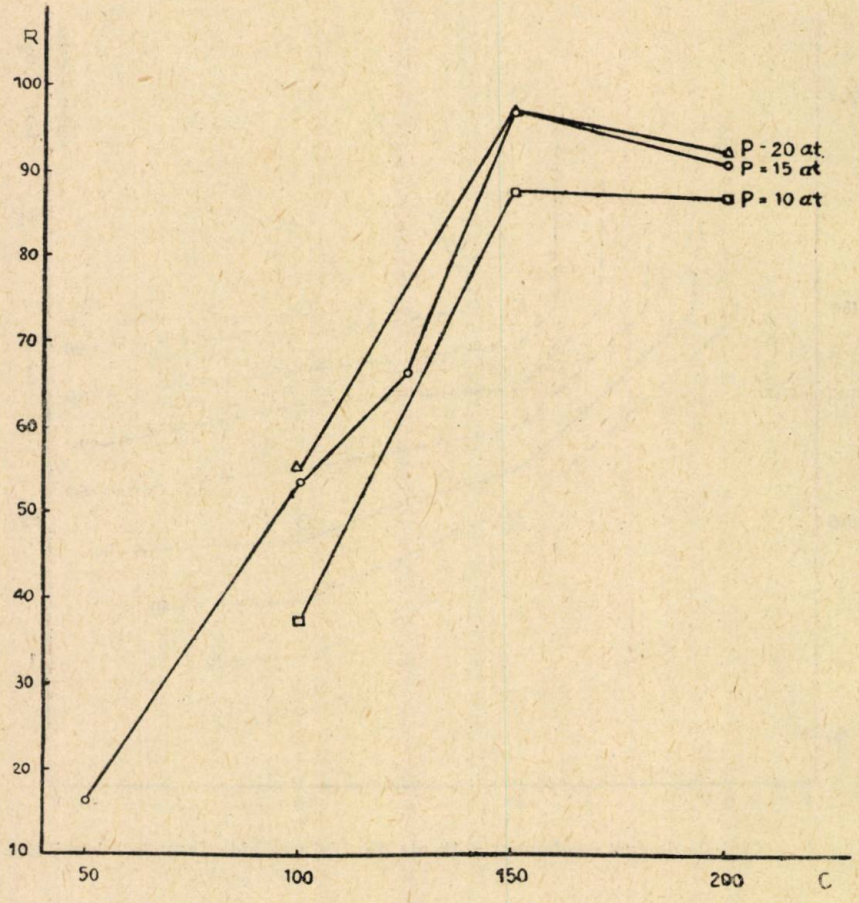


Fig. 4. — Variaţia randamentului de K_2O în funcţie de concentraţia de CaO.

b. *Calitatea produsului brut.* Pentru determinarea calităţii produsului brut, s-a făcut o probă separată din 300 g rocă de la Baia-Mare-Tarda la presiunea de 15 at, cu proporţia de $C=150$, timp de 5 ore.

Produsul obţinut, solvit în apă, a fost tratat cu un curent de CO_2, astfel s-a produs o slabă precipitare de $CaCO_3$ şi $Al(OH)_3$.

Soluţia rezultată după filtrare a fost tratată cu HCl pentru a transforma carbonaţii în cloruri.

După uscare, s-a obţinut 34,89 g reziduu brut cu un conţinut de 95,0% KCl. Produsul brut era de culoare aproape albă cu o slabă nuanţă gălbuie.

3. PRODUSELE SECUNDARE

La filtrarea şarjei rezultată din operaţiile hidrotermale, rezultă un reziduu abundent, insolubil, de culoare albă, care prin uscare dă o masă poroasă şi friabilă. Greutatea volumetrică a acestei mase este de 0,568 g/cm³.

Această masă conţine în compoziţia ei silicaţi de calciu, aluminat de calciu, eventual şi alte produse hidratate, rezultate din reacţia hidrotermală dintre rocă şi hidratul de calciu.

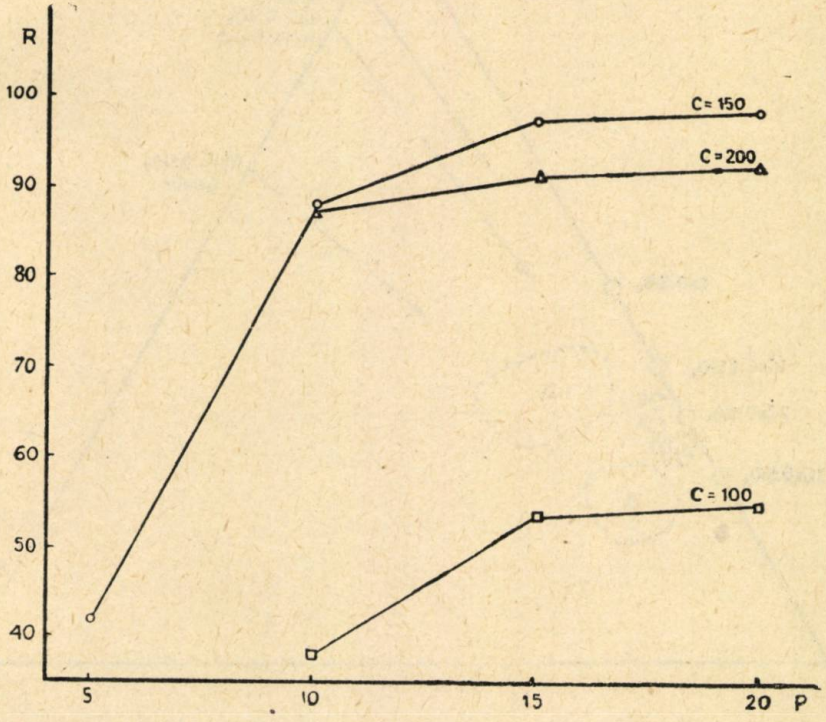


Fig. 5. — Variaţia randamentului de K_2O în funcţie de presiune.

Avînd în vedere cantităţile mari de astfel de reziduuri, care ar rezulta de la o eventuală industrializare a rocilor, se pune problema găsirii unei utilizări a acestei mase reziduale. După compoziţia ei, această masă conţine, înafară de apa combinată, în mod principal, componenţii: SiO_2, CaO, Al_2O_3 şi Fe_2O_3, adică tocmai acei componenţi care intră în compoziţia materialelor liante. Reziduul rezultat din tratarea trahitelor de la Baia Mare-Tarda, proba T_8, a fost analizat şi s-a găsit că are următoarea compoziţie:

$SiO_2 = 26{,}05\%$; $Al_2O_3 = 6{,}60\%$; $Fe_2O_3 = 1{,}03\%$ şi $CaO = 51{,}04\%$.

Din analiza chimică a rocilor care pot fi întrebuinţate la tratare prin procedeul hidrotermal de extragere a potasiului, precum şi din analiza reziduurilor rezultate de la tratare, se poate calcula poziţia lor în triunghiul $SiO_2 - CaO - Al_2O_3$, considerînd că în operaţia hidrotermală se întrebuinţează proporţia optimă de $C=150$, car corespunde în cazurile experimentale cu raportul molecular optim de $SiO_2 : CaO = 1 : 2{,}3$.

Se constată că proiecţia acestor analize cade în apropierea cîmpului B al cimenturilor Portland, după cum se vede din diagrama (fig. 6) dată de D. S. Beleankin, B. V. Ivanov şi V. V. Lapin (5)[1]).

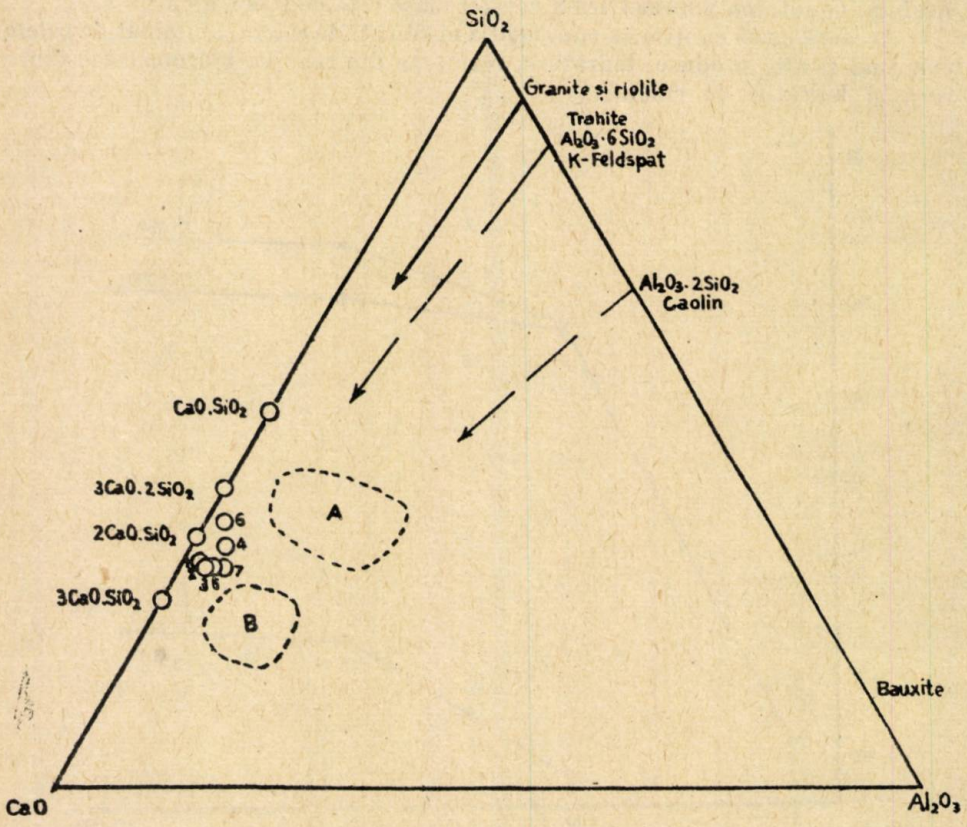


Fig. 6. — Proiecţia compoziţiilor aproximative a reziduurilor, calculate la raportul SiO_2: CaO=1: 2,3; 1. Somova; 2. Geaferca; 3. Baia Mare A; 5. Baia Mare-Tarda; 7. Ortoz. Calculate la raportul SiO_2: CaO=1:2. 4. Baia Mare-Tarda; 6. Baia Mare-Tarda (reziduu de la proba T_8); A — Zguri bazice de furnal; B — Cimenturi-Portland.

Din examinarea diagramei din figura 6 constatăm că poziţia acestor proiecţii variază după natura rocilor şi anume: rocile granitice dau proiecţii mai apropiate de linia SiO_2—CaO, pe cînd rocile trahitice sau chiar feldspatul potasic dau proiecţii ceva mai îndepărtate de linia SiO_2 — CaO şi mai apropiate de cîmpul B al cimentului Portland.

Dacă materia primă are un alt raport între SiO_2—Al_2O_3, de exemplu ca în cazul caolinului, atunci prin prelucrare cu CaO se trece direct prin cîmpul B.

Din poziţiile proiecţiilor analizelor de roci din ţara noastră, care s-ar putea întrebuinţa în procesul hidrotermal de extragere a potasiului, se constată că rezultă reziduuri, care prin calcinare ar da materiale apropiate, din punctul de vedere al compoziţiei chimice, de aceea a cimentului Portland.

[1]) p. 321.

Deci, pentru a le da o astfel de întrebuinţare, aceste reziduuri trebuie corectate în sensul că trebuie să li se mai adauge anumite proporţii de CaO, Al_2O_3, eventual chiar Fe_2O_3,

Calculînd modulii după care se apreciază calitatea materialului folosit pentru fabricarea cimentului, aşa după cum este redat în lucrările (5) şi (6)[1]) şi anume: modulul hidraulic *m*, modulul silicic *n*, modulul aluminic *r*, precum şi coeficientul de saturare *KN*, se constată că aceştia sînt în parte satisfăcuţi sau apropiaţi ca valoare, aşa după cum se vede din tabloul nr. 4.

Se precizează că pentru ca o compoziţie să corespundă aceleia a cimentului Portland, modulii trebuie să se situeze între anumite limite şi anume:

$$m = 1{,}9 \ldots 2{,}4;\ n = 1{,}7 \ldots 3{,}5;\ r = 1 \ldots 3 \text{ şi } KN = 0{,}80 \ldots 0{,}95.$$

Tabloul nr. 4

Modulii caracteristici corespunzători cîtorva roci din ţara noastră care ar putea fi utilizate în tratări hidrotermale

Denumirea rocii	Modulul hidraulic *m*	Modulul silicic *n*	Modulul aluminic *r*	Coeficient de saturare *KN*
Riolite Baia-Mare A	1,71	3,12	2,79	0,66
» » B	1,69	2,87	3,50	0,90
» » Tarda cu C = 150	1,68	3,96	7,74	0,61
Idem cu C = 190	2,12	3,92	7,78	0,81
Granit roşu de Coşlugea, proba 655	1,67	5,09	4,37	0,61
Idem, proba 595	1,68	4,95	4,30	0,62
Porfir cuarţifer, Coşlugea, proba 535	1,65	5,13	5,38	0,60
Porfir cuarţifer, Somova	1,64	9,32	8,89	0,59
Reziduu, provenit din tratarea hidrotermală a probei T_8, de la Baia Mare-Tarda	1,51	3,41	6,40	0,54

Din tabloul nr. 4 rezultă că reziduurile ai căror moduli sînt cei mai apropiaţi de acei ai cimentului Portland, pot fi obţinuţi din rocile trahitice dela Baia-Mare, în special trahitele B.

Dacă pentru trahitele de la Baia-Mare-Tarda, cu care am experimentat, se ridică proporţia de CaO utilizat în tratarea hidrotermală la C=190, s-ar obţine aproximativ aceleaşi randamente de K_2O, iar modulul s-ar modifica, apropiindu-se de limitele modulilor cimentului Portland, cu excepţia modulului aluminic, pentru care ar fi necesară o cantitate mică de Fe_2O_3, în plus.

Problema valorificării reziduurilor de la tratările hidrotermale rămîne să fie studiată în viitor.

CONCLUZII

1. Metoda hidrotermală de extragere a potasiului din roci se dovedeşte a fi aplicabilă la diversele feluri de roci eruptive, care conţin o proporţie mai ridicată de K_2O şi o proporţie cît mai scăzută de Na_2O. Roci de acest fel se găsesc răspîndite în diverse regiuni ale ţării; noi am prelucrat rocile provenite

[1]) p. 437–510.

din Dobrogea şi nordul Transilvaniei. Între alte masive, care ar putea interesa, sînt porfirele cuarţifere de la Camena din Dobrogea (7), în care se găsesc proporţii de K_2O care întrec procentul de 8% şi numai foarte puţin Na_2O, de multe ori sub 1%.

2. Au fost stabilite condiţiile optime de presiune şi procent de CaO, necesare în tratarea hidrotermală; în toate cazurile, presiunea optimă de tratare pentru rocile acide (granite, porfire), se găseşte în jurul a 15 at, iar proporţia de CaO necesară este de C=150. În cazul cînd s-ar utiliza pentru tratare roci cu o aciditate mai mică, este probabil ca aceste proporţii să varieze.

3. Produsul brut obţinut are un conţinut ridicat în potasiu; exprimat în cloruri, produsul de la tratarea rocilor de la Somova conţine 85,6% KCl, iar cel de la Baia Mare-Tarda 95,0% KCl.

4. S-a stabilit prin analiză că masivele de piatră de var, care se găsesc la Somova, în apropierea masivelor de roci cu potasiu, pot fi utilizate pentru obţinerea varului necesar în procesul hidrotermal.

5. Reziduurile ce rămîn de la filtrarea soluţiilor, constituie un material care, corectat în parte, ar putea fi utilizat ca materie primă în fabricarea lianţilor hidraulici.

Institutul de chimie,
Filiala Iaşi

ЭКСТРАКЦИЯ КАЛИЯ ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД

II. ПЕРЕРАБОТКА ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД ГИДРОТЕРМАНЫМ ПУЛЬТЕМ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящем, втором, сообщении авторы исследовали вулканические породы РНР, богатые K_2O, с точки зрения возможности экстрагирования калия гидротермальным путем.

С этой целью были исследованы содержащие кварц порфиры из Сомовы в Добрудже и трахиты из Бая-Маре-Тарды.

Было установлено, что оптимальным давлением для переработки горных пород является давление 15—16 атмосфер и оптимальным соотношением CaO и породы является 150 г CaO на 100 г породы.

Было установлено, что содержание KCl в полученном из экстракционных растворов сыром продукте высокое.

Авторы, исследуя отходы, которые остаются после экстракции калия гидротермальным путем, приходят к заключению, что эти отходы, предварительно исправленные добавлением CaO или CaO и Fe_2O_3, могут быть использованы как сырье в производстве вяжущих веществ.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — Диаграмма кривых равных выходов.
Рис. 2. — Изменение K_2O в зависимости от давления.
Рис. 3. — Кривые равных выходов, полученных при гидротермальной обработке трахитов.
Рис. 4. — Изменение выхода K_2O в зависимости от концентрации CaO.
Рис. 5. — Изменение выхода K_2O в зависимости от давления.
Рис. 6. — Проекция приблизительных составов отбросов. Вычислено при отношении SiO_2: CaO = I : 2,3. 1 — Сомова; 2 — Джяферка; 3 — Бая Маре А; 5 —

Бая Маре-Тарда; 7 — ортоз. Вычислено при отношении SiO_2 : CaO = 1 : 2. 4 — Бая Маре-Тарда; 6 — Бая Маре-Тарда (отбросы пробы T_8). A — доменые щелочные шлаки; B — портландские цементы.

L'EXTRACTION DE LA POTASSE À PARTIR DES ROCHES

II. TRAITEMENT HYDROTHERMAL DES ROCHES VOLCANIQUES

(RÉSUMÉ)

Dans cette seconde Note, les Auteurs ont étudié le comportement des roches volcaniques de la République Populaire Roumaine, riches en K_2O, en vue de l'extraction de la potasse par voie hydrothermale.

Dans ce but on a étudié les porphyres quartzifères de Somova, en Dobrogea, et les trachytes de Baia Mare-Tarda.

Les résultats ont prouvé que la pression la plus favorable pour le traitement des roches est de 15 à 16 atm et la proportion de CaO, de 150 g de CaO pour 100 g de roche.

Le produit brut obtenu à partir des solutions d'extraction possède une forte teneur en chlorure de potassium.

Ayant étudié les résidus de l'extraction de la potasse par voie hydrothermale, les Auteurs ont déduit que, en corrigeant les contenus par addition de CaO, éventuellement de Fe_2O_3, ces résidus pourraient servir de matière première pour la fabrication des matériaux liants.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Diagramme des courbes d'égal rendement.

Fig. 2. — Variation du rendement en K_2O en fonction de la pression.

Fig. 3. — Courbes d'égal rendement obtenues par suite du traitement hydrothermal des trachytes.

Fig. 4. — Variation du rendement en K_2O en fonction de la concentration en CaO.

Fig. 5. — Variation du rendement en K_2O en fonction de la pression.

Fig. 6. — Projection des compositions approximatives des résidus.

Calculées pour un rapport SiO_2: CaO = 1: 2,3. 1. Somova; 2. Geaferca; 3 Baia Mare A; 5. Baia Mare-Tarda; 7. Orthose.

Calculées pour un rapport SiO_2: CaO = 1:2. 4. — Baia Mare-Tarda; 6. Baia Mare-Tarda résidu de l'échantillon T_8). *A*- Scories basiques de fourneau; *B*- Ciments portland.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Savul, V. Ababi şi Fl. Modreanu, Studii şi cercetări ştiinţifice, Filiala Iaşi a Acad. R.P.R., 1953, vol. IV, p. 213—224.
2. I. I. Polovinkina, E. N. Egorov N. F. Anikeev, *Strukturi gornih porod*; *magneticeskie porodi*. G.I.G.L.M., Moscova, 1948, vol. I.
3. S. N. Rosanov u. W. A. Kasarinova, Z. anal. Ch. 1934, vol. 96, p. 26.
4. A. Vendl, N. Jahr. Min. Geol. Pal., 1927, vol. LV, p. 183—249.
5. D. S. Beleankin, B. V. Ivanov i V. V. Lapin, *Petrografia tehniceskogo kamnea*. Moscova, 1952, p. 321.
6. M. Kreimer i P. Malîşev, *Obţig ţementnogo klinkera*, Moscova, 1949, p. 18—21.
7. D. M. Cădere, An. Inst. Geol. Rom., 1925, vol. X, p. 202—203.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 1—2, 1954

CONTRIBUŢII LA SEPARAREA CU UREE A HIDROCARBURILOR PARAFINICE SUPERIOARE DIN FRACŢIUNI GRELE DE PETROL*)

DE

V. VÎNTU, I. DINULESCU şi I. IRIMESCU, A. POPOVICI

Comunicare prezentată de C. NENIŢESCU, membru corespondent al Academiei R.P.R., în şedinţa din 28 decembrie 1953

Se cunosc azi numeroase combinaţii cristaline *interstiţiale* între hidrocarburi şi uree, atît cu hidrocarburi pure, cît şi cu amestecurile provenite din fracţiuni bogate în hidrocarburi parafinice normale. Recent L. M. Rosenberg şi I. S. Gench (1) au studiat pe o serie întreagă de fracţiuni uşoare de petrol din regiunile Tuismansk, Karusinkurek şi Surahan (U.R.S.S.), izolarea şi separarea hidrocarburilor care au un caracter pronunţat de parafine normale. O expunere completă a tuturor cercetărilor recente în privinţa extragerii cu uree a hidrocarburilor parafinice, cuprinzînd un bogat material bibliografic, se găseşte în lucrarea lui W. Kisselow (2).

În ceea ce priveşte separarea cu uree a hidrocarburilor parafinice grele, se găsesc în literatură puţine date, privind fie stabilirea raportului molar uree-hidrocarbură din fracţiuni cu aproximativ 30—40 atomi de carbon în moleculă (3), fie posibilităţile de deparafinare a uleiurilor lubrefiante (4).

Din studiul lucrărilor enumerate mai sus, cît şi din alte considerente, apare interesantă continuarea acestor cercetări pe un număr mai mare de fracţiuni petrolifere mai grele decît cele studiate, pentru a se încerca o caracterizare a structurii hidrocarburilor parafinice superioare izolate prin această metodă.

Problema determinării structurii hidrocarburilor saturate superioare din fracţiunile grele de petrol, a format de multă vreme obiectul a numeroase cercetări şi este încă şi azi discutată. Unul dintre noi (5) a reuşit pe o cale cu totul diferită, să izoleze indivizi puri avînd între 30 şi 80 atomi de carbon în moleculă (6) din fracţiuni corespunzătoare uleiurilor de uns, fabricate din ţiţeiuri parafinoase.

---

*) Această lucrare reprezintă o parte din rezultatele obţinute în cursul cercetărilor executate în anii 1951—1952 la Institutul de cercetări chimice al Ministerului Industriei Chimice şi la Institutul de cercetări petrolifere al Ministerului Industriei Petrolului.

Pe de altă parte, nu este de loc lipsit de interes, să se studieze posibilităţile de separare şi izolare a unor fracţiuni de hidrocarburi cît mai unitare, cu caracteristici fizico-chimice cît mai adecvate diferitelor întrebuinţări tehnologice. De asemenea, studiul fracţiunilor deparafinate oferă noi perspective pentru o valorificare mai raţională.

Problemele care se pun la separarea hidrocarburilor grele, cu ajutorul combinaţiilor cristaline cu uree, sînt analoge cu acelea de la separarea hidrocarburilor uşoare şi anume: determinarea condiţiilor de reacţie (raportul şi concentraţiile reactanţilor, promotorii, temperatura de lucru, inhibitorii etc.), compoziţia şi stabilitatea combinaţiilor cristaline şi caracterizarea structurală a hidrocarburilor izolate.

Condiţiile de reacţie sînt, în linii mari, asemănătoare cu acelea cunoscute de la studiul fracţiunilor uşoare, şi vor fi descrise în partea experimentală a acestei lucrări, împreună cu datele privind compoziţia şi stabilitatea combinaţiilor cristaline *interstiţiale*, uree-hidrocarburi parafinice superioare, din fracţiunile studiate de noi.

În ceea ce priveşte structura hidrocarburilor separate, metoda de extracţie cu uree nu oferă decît indicaţii calitative. Într-adevăr aşa după cum au arătat majoritatea autorilor precedenţi, ureea formează combinaţii cristaline *interstiţiale* şi cu alte hidrocarburi decît cele parafinice liniare, atunci cînd acestea posedă o catenă liniară saturată cu cel puţin 8—10 atomi de carbon. Totuşi, cercetările experimentale arată că existenţa unei astfel de catene nu asigură întotdeauna formarea combinaţiei cristaline, deoarece se pare că posibilitatea de formare a combinaţiilor de acest fel este în strînsă legătură cu aşezarea în spaţiu a catenelor de hidrocarburi.

Formează combinaţii cristaline cu ureea; 2-metiloctadecanul $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_{15}-CH_3$ (3) 1-fenileicosanul $CH_3-(CH_2)_{19}-C_6H_5$, 1-ciclohexileicosanul $CH_3-(CH_2)_{19}-C_6H_{11}$, 1-ciclopentilheneicosanul $CH_3-(CH_2)_{20}-C_5H_9$ (7) în timp ce 3-etiltetracosanul $CH_3-(CH_2)_{20}-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$ 2-ciclohexileicosanul $CH_3-(CH_2)_{17}-\underset{\displaystyle C_6H_{11}}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ nu dau totuşi combinaţii cristaline cu ureea (7).

Explicaţia acestor contradicţii ar fi, după autorii citaţi (7), faptul că formarea combinaţiilor de acest tip este limitată de dimensiunile moleculei de hidrocarbură care participă la formarea lor. După cum se ştie, aceste dimensiuni variază cu aşezarea în spaţiu a diferitelor elemente structurale ale moleculei. Astfel, determinările experimentale făcute pe cîteva zeci de modele de hidrocarburi parafinice normale, parafinice ramificate, cicloparafinice, aromatice şi mixte, au arătat că toate hidrocarburile citate care formează combinaţii cristaline *interstiţiale*, au dimensiunile secţiunii transversale ale moleculei cuprinse între circa 5,8 Å şi 6,8 Å(7).

Faptul acesta face să se creadă că nu există o relaţie categorică între structura hidrocarburii şi posibilitatea de formare a combinaţiilor cristaline *interstiţiale*, întrucît, aşa după cum s-a văzut, se obţin combinaţii cu hidrocarburi avînd structuri foarte diferite. Acest mod de a reprezenta fenomenul

își găsește o confirmare în faptul că, spectrele de raze X ale acestor combinații sînt foarte asemănătoare între ele și complet diferite de ale ureei (3). Efectul de deformare a rețelei cristaline a ureei ar depinde, deci, de secțiunea moleculei și nu numai de lungimea lanțului.

Combinații cristaline *interstițiale* au mai fost obținute și între hidrocarburi și tiouree (8). Nici în acest caz nu s-a putut stabili o relație precisă între structura hidrocarburii și posibilitatea de formare a combinației cristaline. Ca și în cazul ureei, s-a putut stabili numai o relație între dimensiunile maxime ale secțiunii moleculei și posibilitatea de formare a combinațiilor cristaline între uree, hidrocarburi și tiouree (7).

In general însă, tioureea formează mai ușor combinații cu hidrocarburi cicloparafinice.

Din cele expuse mai sus, s-ar părea deci, că metoda de extragere a parafinei cu uree, nu oferă din punct de vedere teoretic garanția unei extracții selective a hidrocarburilor cu caracter pur liniar. Dat fiind însă condiția necesară a existenței unei catene liniare suficient de lungă, caractesticile generale ale moleculelor care formează acest tip de combinații sînt în mare parte analoge acolora ale parafinelor liniare.

In consecință, există posibilitatea de a separa prin această metodă fracțiuni cu un pronunțat caracter parafinic liniar, conținînd eventual și un procent redus de hidrocarburi cu elemente structurale din celelalte clase de hidrocarburi.

In ceea ce privește relațiile între condițiile de reacție și natura hidrocarburilor separate, nu se pot constata deosebiri apreciabile. Variind raporturile reactanților, se pot separa însă fracțiuni cu puncte de topire diferite.

Ținînd seama de aceste considerații, am încercat să caracterizăm compoziția parafinelor extrase cu uree, atît din punctul de vedere al repartiției procentuale a hidrocarburilor din diferitele clase, cît și din punctul de vedere al greutății lor moleculare.

Reprezentarea compoziției procentuale pe clase de hidrocarburi a unui amestec sau a unei molecule de hidrocarbură mixtă, pune probleme teoretice și practice încă nerezolvate. Binecunoscuta metodă de analiză a ciclurilor, care poate caracteriza hidrocarburile cu structură mixtă, oferă avantajul de a da indicații prețioase asupra comportării lor chimice. In schimb, toate eforturile făcute pentru a se asigura precizia acestei metode sînt infructuoase deoarece se lovesc de imposibilitatea de a se extrapola cu exactitate din datele fizice măsurate pe amestec, cuantumul cu care participă fiecare tip în parte. Acest fapt este ușor explicabil, deoarece unele din proprietățile fizice măsurate nu sînt perfect aditive.

De dificultăți asemănătoare s-au lovit și alte încercări de analiză a acestor hidrocarburi. Pentru acest motiv, cea mai mare parte din metodele propuse sînt metode empirice, stabilite experimental pentru o reprezentare convențională. Dintre acestea menționăm metoda A. V. Grosse (9), care introduce noțiunea de indice de naftenicitate; acesta se definește ca fiind diferența între raportul H/C al unei hidrocarburi necunoscute (sau al unei fracțiuni) și raportul H/C al parafinei normale corespunzătoare, cu același număr de atomi de carbon în moleculă (sau de greutate moleculară egală). In practică se utilizează acest indice multiplicat cu 100, pentru a se

evita o reprezentare subunitară. Cu cît indicele de naftenicitate are o valoare mai mare, cu atît mai mare va fi conţinutul în cicloparafine. Prin definiţie, indicele de naftenicitate al unei parafine liniare pure sau ramificate este deci zero.

O altă metodă a lui H. Gross şi V. Grodde (10) introduce următoarele criterii noi: valoarea de ciclizare, valoarea de asimetrie şi valoarea acestora însumată (deci suma primelor două valori). Aplicarea acestor criterii de caracterizare necesită însă separarea unor fracţiuni unitare cu greutate moleculară apropiată, obţinute prin distilare fracţionată, însoţită de cristalizare fracţionată cu diferiţi dizolvanţi selectivi. Acest fapt limitează posibilitatea de analiză a amestecurilor complexe, ceea ce este uşor accesibil prin metoda analizei ciclurilor. De altfel, aceasta din urmă a rămas pînă acum modul cel mai comod de interpretare a datelor analitice măsurate pe amestecuri de hidrocarburi din diverse clase.

Pe de altă parte, între metoda de caracterizare dată de analiza ciclurilor (procent de cicluri pe moleculă, procentul de catene pe moleculă) şi capacitatea unor hidrocarburi mixte de a forma combinaţii cristaline *interstiţiale* cu ureea, nu poate exista nici un fel de corelaţie. Astfel se cunosc hidrocarburi ca: 1-fenileicosanul $C_{20}H_{41}-C_6H_5$ conţinînd 77% catene parafinice şi 23% cicluri aromatice pe moleculă, care formează combinaţie cristalină cu ureea (7), în timp ce 2-fenileicosanul, în care rămîne valabil acelaşi mod de reprezentare al analizei ciclurilor, nu formează combinaţie cristalină cu ureea. De asemenea, 17-feniltriacontanul $C_{30}H_{61}-C_6H_5$, care în acelaşi mod de reprezentare, conţine 86% catene parafinice şi numai 14% cicluri aromatice pe moleculă (deci are un caracter parafinic şi mai pronunţat decît 1-fenileicosanul), nu se combină totuşi cu ureea (7), din cauza consideraţiilor sterice care au fost semnalate mai înainte.

Problema caracterizării hidrocarburilor parafinice extrase cu uree, rămîne deci aceeaşi cu problema caracterizării compoziţiei amestecurilor de hidrocarburi parafinice superioare. Trebuie să remarcăm totuşi că amestecurile obţinute prin *cristalizare extractivă* cu uree sînt mai unitare, atît din punctul de vedere al structurii, cît şi din punctul de vedere al greutăţii moleculare (extracţia poate fi astfel condusă încît fracţiunile obţinute să fie şi din acest punct de vedere unitare).

Din această cauză am căutat să punem în evidenţă prezenţa eventuală a celorlalte hidrocarburi: aromatice, naftenice şi parafinice conţinute în fracţiunile extrase şi pe alte căi. Astfel, pe fracţiunile separate cu uree s-a determinat conţinutul în carboni terţiari prin metoda cu pentaclorură de stibiu (11), iar eventualele urme de hidrocarburi mixte, cu cicluri aromatice în moleculă, au fost îndepărtate cu acid sulfuric fumans (12%SO_3) în care s-a dizolvat 2% CrO_3. În ceea ce priveşte separarea hidrocarburilor cu cicluri naftenice în moleculă, s-a căutat să se obţină fracţiuni îmbogăţite în acestea, supunînd fracţiunile extrase cu uree unei extracţii cu tiouree.

Odată cu studiul compoziţiei fracţiunilor separate s-au studiat metode noi de lucru, în ceea ce priveşte cristalizarea extractivă cu uree a hidrocarburilor parafinice superioare, metode care în viitor pot avea importanţă din punct de vedere tehnologic.

De asemenea, credem că tot din acest punct de vedere, prezintă o importanţă deosebită varietatea materiilor prime pe care s-au studiat metodele propuse în lucrarea de faţă.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

A. MATERIILE PRIME STUDIATE

În lucrarea de față, au fost supuse extracției cu uree toate materialele parafinoase, din care se fabrică parafina, precum și unele produse (distilate ușoare), cum sînt motorina și unele reziduuri parafinoase grele anume *petrolatumurile* [1]). În tabloul nr. 1 sînt date constantele fizico-chimice, caracteristice, ale tuturor produselor studiate în Nota de față.

Tabloul nr. 1

Produsul	d/15°C	Punct de congelare	Punct de topire	Limitele de distilare	Viscozitatea la 50°C	Culoarea
Motorină I	0,840	+ 9°C	—	300°C = 87%	—	galbenă
Motorină II	0,856	+20°C	—	360°C = 60%	—	»
Motorină III	0,862	+24°C	—	360°C = 43%	—	galben-brun
Distilat parafinos I ..	0,843	+ 4°C	—	195°C la 40 mm	1,25°E	brună
Idem, II	0,881	+34°C	—	195—245°C la 50 mm	2,18°E	brună
Idem, III	0,890	+35°C	—	245—300°C la 65 mm	3,80°E	brună
Idem, IV	0,897	+40°C	—	300—320°C la 65 mm	5,9°E[2])	brună
Ulei întrebuințat la fabricarea parafinei..	0,895	+33°C	—	—	1,18°E	brună
Petrolatum din ulei filtrat rece.....	—	—	41°C	—	—	galben-brun
Petrolatum din ulei distilat IV	—	—	60°C	—	—	„
Partea uleioasă obținută la dezuleierea petrolatumului IV	—	—	38°C	360°C = 40% la 3 mm	—	neagră

De asemenea, pentru a se putea verifica aplicabilitatea metodei de extragere a hidrocarburilor parafinice grele pe materiale cît mai diverse, au fost preparate, în laborator, o serie întreagă de fracțiuni parafinoase, obținute prin distilarea a două tipuri de păcuri parafinoase. Acest studiu este extrem de necesar, deoarece se știe că pentru fabricarea parafinei prin procedeul cristalizării la rece, fracțiunea uleioasă trebuie să îndeplinească unele condiții absolut indispensabile, și anume să aibă o anumită densitate și o anumită viscozitate. În acest scop au fost alese păcuri parafinoase tip, mult răspîndite la noi, din care s-au distilat, urmărindu-se astfel de *adîncimi de distilare* încît fracțiunile uleioase obținute să aibă viscozități diferite. Atît analizele păcurilor folosite în aceste experiențe, cît și caracteristicile fracțiunilor uleioase obținute sînt prezentate în tabloul nr. 2.

În sfîrșit, pentru stabilirea condițiilor de lucru, cît și pentru verificarea multor concluzii din lucrările apărute în ultima vreme, privitor la extragerea

[1]) Deșeuri parafinoase obținute prin deparafinarea uleiurilor minerale parafinoase cu solvenți ca de exemplu amestecul metil-etil-cetonă-benzen.

[2]) la 60°C.

Tabloul nr. 2

Tipul păcurii	Analiza fracţiunilor distilate cumulativ				
	Fracţiunea	I	II	III	IV
	Limitele de distilare	112—217°C	116—258°C	116—268°C	112—295°C
Punct de congelare = +40°C.....					
Inflamabilitate vas deschis = 191°C	Presiunea în torr	3,5	5	5	3,5
Viscozitatea la 50°C =19°E	Cantitatea distilată	20%	31,5%	41,5%	55%
	Viscozitatea la 50°C	1,49°E	1,75°E	2,19°E	3,22°E
	Fracţiunea	I	II	III	IV
	Limitele de distilare	122—235°C	112—255°C	112—252°C	112—270°C
Punct de congelare = +25°C.....					
Inflamabilitate vas deschis = 168°C	Presiunea în torr	10	3	3,5	3,5
Viscozitatea la 50°C=11,6°E	Cantitatea distilată	20%	33%	48%	60%
	Viscozitatea la 50°C	1,55°E	1,68°E	1,94°E	3,17°E

hidrocarburilor parafinice cu uree, s-a folosit, în cercetarea prezentă, parafină cristalină, care avea următoarele constante:

D_{15}° C = 0,8117
p.t = 54,5°C
n_D^{20} = 1,4535
p.A = 117,1°C

Analiza claselor aplicată la acest produs, arată că este constituit din hidrocarburi alifatice saturate.

B. METODELE DE EXTRACŢIE EXPERIMENTATE

În lucrarea de faţă, s-au experimentat comparativ toate metodele de extracţie cu uree descrise în lucrările de specialitate apărute pînă în prezent şi anume:

1. O extracţie folosind o suspensie de uree solidă în amestecuri de hidrocarburi fără diluent, dar în prezenţă de mici cantităţi de promotor.

2. O extracţie folosind o suspensie de uree solidă, într-o soluţie concentrată de hidrocarburi, într-un solvent care îndeplineşte şi funcţiunea de promotor.

3. O extracţie folosind soluţii apoase de uree şi soluţii concentrate de hidrocarburi în solvenţi promotori.

Determinarea randamentelor de extracție, prin aceste metode, s-a făcut în prealabil pe amestecuri sintetice preparate din parafina STAS 57-49 purificată, de asemenea printr-o extracție cu uree. Parafina extrasă reprezenta 97% din parafina STAS 57—49 și avea un punct de topire =54,5°C.

În acest scop au fost făcute amestecuri diferite, dizolvînd 95%, 90%, 80%, 60%, și 40% parafină, în ulei de vaselină, ai cărui componenți, se știe de multă vreme că au în cea mai mare parte o structură cicloparafinică (12). Din analiza acestui produs se obțin următoarele valori: greutatea moleculară = 477 n_D^{20} = 1,4707 d_4^{20} = 0,8645, p.A. = 109,8°C și următoarea compoziție pe clase: $P = 58{,}5\%$ $N = 40\%$ și $Ar = 1{,}5\%$.

Prin încercări preliminare, s-a putut stabili cu precizie, că uleiul de vaselină nu dă combinații cristaline cu ureea. Modul de lucru în aceste experiențe a fost: se introduce cîte un gram din amestecurile cercetate în vase adecvate și se dizolvă în cîte 20 cm^3 benzen; la acestea se adaugă 6 g uree dizolvată în 35 cm^3 alcool metilic. Într-o altă serie de încercări s-a lucrat cu o suspensie de uree și 1 cm^3 de metil-etil-cetonă.

În tabloul nr. 3 sînt date condițiile de lucru și rezultatele obținute.

Raportul dintre hidrocarburile parafinice și cicloparafinice, din amestecurile sintetice preparate, corespunde în limite largi, compoziției existente în diverse fracțiuni de produse naturale. Pentru a putea verifica și mai bine reproductibilitatea rezultatelor obtinute în experiențele descrise, a fost sintetizat un amestec care să se apropie de motorinele grele parafinoase, atît în ceea ce privește conținutul în parafine cît și structura lor. În acest scop, s-a supus extracției cu uree o motorină grea parafinoasă (în condiții de lucru identice cu cele folosite în tratarea parafinei cristaline.) Parafina extrasă a fost dizolvată după purificare, în ulei de vaselină în proporție de 40%. Amestecul sintetic obținut a fost cercetat folosind același mod de lucru arătat în experiențele descrise mai sus; rezultatele obținute sînt date în tabloul nr. 4.

Din examinarea rezultatelor arătate în tablourile nr. 3 și 4 tragem următoarele concluzii:

— randamentul extracției (în aceste condiții) parafinei cu p.t. 54,5°C este practic cantitativ după circa 2 ore.

— stabilitatea complexului uree-hidrocarburi parafinice superioare este suficientă pentru a permite spălarea cu benzină (90—110°C) la temperatura camerei fără pierderi apreciabile.

— raportul uree-parafină 4/1 — 6/1 este suficient pentru o extracție practic cantitativă. Acest raport verifică datele din lucrările de specialitate (stabilite pe indivizi chimici puri), după care 0,7—0,8 moli uree per grupă CH_2 sînt suficienți pentru ca extracția să fie cantitativă.

— randamente analoge se obțin cu amestecuri sintetice preparate cu parafină cu p.t. 54,5°C obținută prin procedeul clasic, sau cu amestecuri de parafină separată din motorine printr-o extracție prealabilă cu uree.

1. *Extracție folosind o suspensie de uree solidă în amestecuri de hidrocarburi fără diluent, în prezență de mici cantități de promotor*

Metoda constă din amestecarea (în anumite condiții experimentale, pe care le precizăm mai jos), a materialului supus extracției cu uree solidă fin divizată. După un anumit timp (minim) de agitare cu uree, folosindu-se un

Tabloul nr. 3

Exp. nr.	Produsul	Greutatea luată în lucru g	Diluent întrebuinţat	Activatorul întrebuinţat	Cantitatea de uree întrebuinţată g	Timp de reacţie	Solvent folosit la spălare	Greutatea produsului nereacţionat g	Parafină extrasă	
									Greutate g	%
1	95% parafină +5% ulei de vaselină	1,1784	20 cm³ benzen	35 cm³ alcool metilic	7	20 h	—	0,0554	1,230	95,62
2	95% parafină +5% ulei de vaselină	1,2000	»	»	7,2	»	25 cm³ benzen	0,0740	1,1260	94,02
3	95% parafină +5% ulei de vaselină	1,0711	»	»	6,5	»	26 cm³ alcool metilic [1])	0,0501	1,0210	95,57
4	95% parafină +5% ulei de vaselină	1,0471	»	»	6,3	18 h	25 cm³ amestec alcool metilic-eter [2])	0,0531	0,9940	95,04
5	90% parafină +10% ulei de vaselină.....	1,0008	»	»	6	19 h	»	0,0963	0,9045	90,35
6	90% parafină +10% ulei de vaselină.....	1,0089	»	»	6	20 h	»	0,959	0,9130	90,51
7	80% parafină +20% ulei de vaselină.....	1,0193	»	»	6	20 h	»	0,1943	0,8250	80,90
8	80% parafină +20% ulei de vaselină.....	1,0027	»	»	6	19 h	50 cm³ alcool metilic+eter (1:1)	0,1947	0,8080	80,55
9	60% parafină +40% ulei de vaselină.....	1,0018	»	»	6	20 h	»	0,3933	0,6085	60,65
10	60% parafină +40% ulei de vaselină.....	1,000	»	»	6	18 h	»	0,3980	0,6020	60,20
11	60% parafină +40% ulei de vaselină.....	1,0700	»	1 cm³ metil-etil-cetonă	6,5	2 h	»	0,4310	0,6390	59,75
12	60% parafină +40% ulei de vaselină.....	1,0028	»	»	6	20 h	»	0,3963	0,6065	60,45

[1]) răcit la −20°C
[2]) amestec alcool metilic−eter 1 la 1, răcit la −20°C.

raport optim între uree și masa materialului parafinos supus extracției, se obține randamentul practic cantitativ menționat mai sus. În următorul exemplu, sînt bine precizate condițiile de lucru și cantitatea de hidrocarburi parafinice extrase:

Tabloul nr. 4

Exp. nr.	Produsul	Cantitatea luată în lucru g	Diluent întrebuințat	Activator întrebuințat g	Cantit. de uree întrebuințată g	Timp de reacție	Solvent folosit la spălare	Greutatea produsului nereacționat g	Parafină extrasă	
									Greutatea g	%
1	40% parafină în 60% ulei de vaselină	1,1002	20 cm³ benzen	1 cm³ metil-etil-cetonă	6,6	20 h	50 cm³ amestec alcool metilic eter (1:1)[1]	0,6587	0,4418	40,15
2	,, ,, ,,	1,0970	,,	,,	6,5	,,	,,	0,6505	0,4465	40,75
3	,, ,, ,,	1,0412	,,	,,	6,2	2 h	,,	0,6192	0,4220	40,51
4	,, ,, ,,	1,0033	,,	,,	6,0	2 h	,,	0,5998	0,4035	40,19
5	,, ,, ,,	1,0005	,,	,,	6,0	20 h	—	0,4358	—	56,45
6	,, ,, ,,	1,0094	,,	,,	6,0	20 h	—	0,4495	—	55,55
7	,, ,, ,,	1,0067	,,	,,	6,0	2 h	—	0,4555	—	54,75
8	,, ,, ,,	1,0440	,,	,,	6,2	2 h	—	0,4775	—	54,30

[1]) răcit la —20°C.

400 g motorină II, care conține 9% parafină cu p.t. = 49,°C, dozată prin metoda alcool-eter (Holde), se tratează cu 80 g uree pulbere, umectată cu 8 g alcool metilic, sub agitare mecanică (agitator electric) timp de 2 ore, la temperatura de 20°C. După 1/2 . . . 1 oră de la începerea operației, se constată formarea combinației cristaline *interstițiale*, atît datorită creșterii apreciabile a volumului fazei solide, cît și prin aspectul unsuros caracteristic al cristalelor. După ce agitarea s-a terminat, terciul format, se filtrează la trompa de apă (sau la o pompă de vid), astfel se obțin 132 g combinație cristalină de culoare galbenă, conținînd încă o cantitate apreciabilă de fracțiune uleioasă nereacționată cu ureea, reținută mecanic. După cum au arătat măsurătorile constantei de filtrare efectuate în laborator, filtrarea terciului este foarte bună. Prin descompunerea complexului de extracție cu apă caldă pînă la 60°C (2 părți apă la o parte combinație), s-a obținut o parafină brută, ce reprezintă 13% din materialul supus extracției și are un punct de topire de 34°C. Pentru purificarea combinației cristaline și deci extragerea unei parafine pure, s-a refăcut experiența descrisă (păstrîndu-se întocmai cantitățile de materiale menționate și condițiile de lucru). S-a folosit următoarea metodă:

130 g combinație cristalină interstițială a fost agitată timp de 2 ore cu benzină la 25°C (4 părți benzină 90—110°C la o parte combinație) și apoi filtrată printr-o pîlnie cu placă poroasă Iena G3. În acest mod se obține (după uscare), 101 g combinație cristalină de culoare albă (77,5% din produsul

iniţial), care prin descompunere cu apă dă 18,5 g parafină de culoare galbenă, avînd punctul de topire 46,5°C. Parafina reprezintă 4,6% faţă de materialul iniţial supus extracţiei şi 51% din parafina iniţială dozată prin metoda alcool-eter, care are punctul de topire 49°C. Remarcăm că parafina extrasă prin această metodă diferă esenţial în ceea ce priveşte proprietăţile ei fizico-chimice, de cea dozată prin metoda alcool-eter. Acelaşi lucru se poate constata şi în privinţa *adîncimii de extracţie*. Este evident că metoda folosită oferă o anumită selectivitate de extracţie care poate fi demonstrată prin următoarea experienţă:

— cele 18,5 g parafină extrasă prin această metodă cu p.t. = 46,5°C, au fost dizolvate în benzină şi reprecipitate cu uree, folosind acelaşi raport de extracţie. Prin descompunerea combinaţiei formate, s-a obţinut numai 10,5 g parafină, adică 2,6% faţă de materia primă iniţială, sau 28% faţă de parafina dozată prin metoda alcool-eter.

Selectivitatea de extracţie poate fi pusă în evidenţă şi reiese deosebit de clar din faptul că filtratul obţinut după separarea combinaţiei cristaline, supus unui nou tratament cu uree, dă o nouă cantitate de produs cristalin, care prin descompunere cu apă, conduce la o parafină cu alte caracteristici. În tabloul nr. 5 sînt date rezultatele extragerii în patru trepte succesive cu un mare exces de uree faţă de parafina dozată cu alcool-eter, pe aceeaşi materie primă şi în condiţiile descrise în experienţa precedentă.

Tabloul nr. 5

Tratarea nr.	Motorină g	Uree g	Combinaţie cristalină interstiţială g	PARAFINĂ BRUTĂ			
				g	%	p.t. °C	p. A °C
1	400	80	132	53	13	34	91,5
2	325	80	139	50	12,5	26	91,5
3	250	60	113	34	6,8	14	81,3
4	180	60	108	40	10	8	81,3

	Combinaţie cristalină interstiţială după spălare			PARAFINĂ FINITĂ			
Tratarea nr.	Combinaţie cristalină interstiţială g	Benzină cm³	Combinaţie cristalină interstiţială spălată %	g	%	p.t. °C	p.A. °C
1	130	120	71,5	18,5	4,63	46,5	106,7
2	40	160	75	7	1,75	35	103,9
3	40	160	77,5	6,5	1,62	19	92,2
4	40	160	75	6	1,50	16,5	95,5

Din examinarea acestui tablou se constată că:

— ureea este în raport de 7,7 părţi la o parte de parafină;

— cantitatea totală de parafină brută (înainte de spălarea combinaţiei cristaline) reprezintă 42,3% faţă de materia primă iniţială, deci o valoare cu mult mai mare decît în cazul metodei de precipitare cu alcool-eter;

— cantitatea totală de parafină finită (obţinută prin spălarea produsului cristalin cu benzină) reprezintă 9,5% faţă de materialul iniţial supus extrac-

ţiei şi este practic de acelaşi ordin de mărime cu cea dozată prin metoda alcool-eter;

— punctele medii de topire ale parafinelor totale sînt cu mult mai coborîte decît la parafina extrasă cu metoda alcool-eter;

— fiecare din parafinele izolate în cele patru trepte succesive, de extragere, au o altă repartiţie procentuală a claselor de hidrocarburi, lucru care de altfel se poate deduce din urmărirea punctelor de topire şi a punctelor de anilină.

În diagrama din figura 1, se poate urmări variaţia randamentului de hidrocarburi parafinice extrase faţă de raportul uree-hidrocarbură extrasă, luînd ca etalon pentru calcularea lui, parafina dozată prin metoda precipitării cu alcool-eter.

Metoda de extragere studiată a fost aplicată şi pe alte materii prime parafinoase iar rezultatele extragerii cu uree se văd în tabloul nr. 6.

Din examinarea rezultatelor arătate în tabloul nr. 6 se constată că:

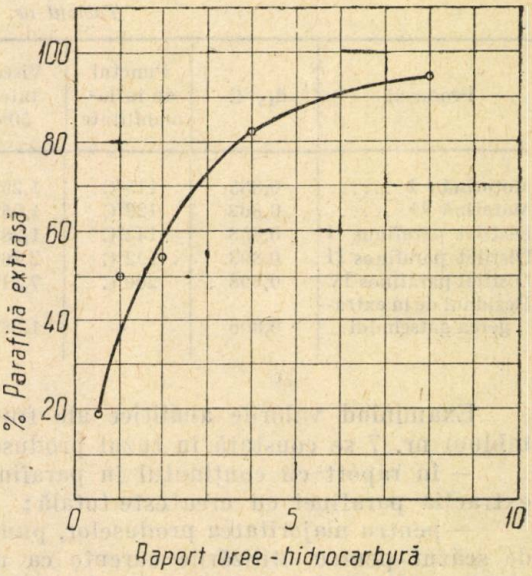


Fig. 1

— aproximativ 14% din parafinele extrase cu uree, din motorina II sînt parafine cu punctul de topire ridicat, probabil parafine liniare, dacă ţinem seama că au p.A. = 111°C;

Tabloul nr. 6

Materialul	Extras parafinic %	Raport uree-hidrocarbură[2]	p.t.	% de parafină *tare* în parafina extrasă	p. A.	Greutatea moleculară	Culoarea parafinei extrasă	Observaţii
Motorina I	15	4:1	27°C	—	92,2°C	—	galbenă	distilă pînă la 350°C = 12%
Motorina II	40	»	40°C	35 cu p.t. 54°C	111°C	—	»	
Distilat parafinos I	11	»	21°C	—	—	—	»	
Distilat parafinos II	24	»	48°C	46 cu p.t. 64 °C	117°C	345	»	
Distilat parafinos IV	20	»	63—66°C	—	—	646	galbenă închis	
Gatsch[1]	63	»	51°C	—	121°C	—	galben	

[1]) Produsul obţinut prin filtrarea la 0°C a uleiului parafinos cristalizat la — 1°C.
[2]) Faţă de parafina dozată cu alcool-eter la — 20 °C.

— aproximativ 11% din parafinele extrase cu uree, din distilatul parafinos II sînt de asemenea parafine cu punctul de topire şi punctul de anilină ridicat, probabil tot parafine liniare;

— din *gatschul* parafinos, din care prin sudare se obţine parafina transparentă, 62% sînt parafine cu greutate moleculară mare, cu punctul de anilină ridicat, deci cu mare probabilitate parafine liniare.

Fracţiunile deparafinate prin această metodă sînt prezentate în tabloul nr. 7.

Tabloul nr. 7

Produsul	d_{15} °C	Punctul de inflamabilitate	Viscozitate la 50°C	Punct de congelare	p.A.	Culoarea
Motorină I	0,835	115°C	1,29°E	—5°C	76,7°C	galbenă
Motorină II	0,862	123°C	1,55°E	—17°C	81°C	»
Distilat parafinos I	0,853	142°C	1,28°E	—10°C	74°C	brună
Distilat parafinos II	0,893	192°C	2,46°E	—8°C	83,3°C	»
Distilat parafinos IV	0,898	260°C	7,34°E	+23°C	92°C	»
Reziduul de la extragerea gatschului..	0,800	—	1,38°E	+18°C	91,5°C	»

Examinînd valorile analitice ale fracţiunilor deparafinate, înscrise în tabloul nr. 7 se constată în cazul produselor medii că:

— în raport cu conţinutul în parafină dozată prin metoda alcool-eter, extracţia parafinei cu uree este totală;

— pentru majoritatea produselor, punctul lor de congelare este suficient de scăzut pentru utilizările curente ca motorine şi uleiuri lubrefiante cu indici cetanici şi indici de viscozitate mari.

În cazul fracţiunilor grele, se constată însă că nu este posibilă o separare totală a tuturor hidrocarburilor cu punct de topire ridicat. Este probabil că în aceste fracţiuni se găsesc şi hidrocarburi cu punct de topire ridicat, avînd structuri cu totul diferite decît a hidrocarburilor parafinice liniare.

2. *Extracţie folosind o suspensie de uree solidă într-o soluţie concentrată de hidrocarburi, într-un solvent care îndeplineşte şi funcţiunea de promotor*

Metoda constă în diluarea cu un solvent promotor al reacţiei (sau amestec de solvenţi) a materialului parafinos supus *extracţiei* cu uree solidă. Se păstrează un anumit raport optim de diluare. Celelalte condiţii, necesare unei extrageri cît mai adînci a hidrocarburilor parafinice, rămîn în linii mari aceleaşi ca şi în cazul extragerii fără solvenţi. Ele vor fi descrise în amănunt în cele ce urmează. Cercetările ne-au arătat că în această metodă un solvent ideal trebuie să îndeplinească următoarele condiţii: să dizolve cantităţi mici de uree pentru atingerea concentraţiei de saturaţie, să dizolve complet atît fracţiunile parafinoase medii cît şi grele, să poată fi recuperat uşor din fracţiunile deparafinate (diferenţă mare între punctele de fierbere) şi să fie cît mai puţin solubil în apă, deci să poată fi recuperat aproape integral din produsul deparafinat.

Numai satisfăcînd aceste condiţii, solventul folosit în acest principiu de extragere face accesibilă aplicarea pe scară mare a metodei studiate mai sus.

În acest scop, au fost studiați următorii solvenți, atît singuri, cît și în amestec cu benzină cu limite de distilare 90—110°C: alcoolul metilic, alcoolul etilic, alcoolul izopropilic, alcoolul butilic secundar, amestec de alcooli amilici (obținuți prin distilarea uleiului de fusel), acetona și metil-etil-cetona. Înafară de alcoolul metilic, toți ceilalți promotori studiați nu catalizează formarea combinațiilor cristaline *interstițiale* între uree și hidrocarburile parafinice, decît dacă conțin și mici cantități de apă. Prezența apei în cantități convenabile mărește viteza de reacție atît de mult, încît extragerea devine imediată; de exemplu, încercările făcute cu alcool izopropilic absolut au arătat că nici după 24 de ore formarea combinației cristaline nu a putut fi realizată, dar dacă alcoolul izopropilic conținea 5% apă combinația s-a format imediat. De aceea, în experiențele pe care le vom descrie mai jos, promotorii folosiți au fost întrebuințați fie sub forma de azeotropi cu apă, fie saturați cu apă, în cazul amestecului de alcooli amilici.

Deoarece din punct de vedere tehnologic este important să se întrebuințeze în extracție cantități de solvenți cît mai reduse, s-a căutat ca o parte din solventul necesar diluării produsului parafinos să fie înlocuit cu un solvent oarecare, cum este de exemplu benzina. Un anumit raport optim de diluare a materialului supus extracției este absolut necesar, atît pentru a realiza o suprafață de contact optimă între cei doi reactanți, cît și pentru obținerea unei fluidități convenabile a terciului obținut, fluiditate care într-o instalație industrială asigură o anumită ușurință în transportul lui.

Pentru solvenții studiați, încercările au arătat că se pot obține aceleași *adîncimi de extracții* și aceleași calități ale parafinelor extrase, dacă se utilizează în metoda aleasă un amestec de 1,5 părți benzină cu 0,5 părți solvent activator la o parte material parafinos supus extragerii. În cele ce urmează vom da mai întîi metoda de extracție care folosește integral unul din solvenții activatori menționați mai sus și apoi metoda de extracție care folosește amestecul de 1,5 părți benzină și 0,5 părți solvent activator la o parte de material parafinos. În ambele cazuri, rezultatele au fost practic aceleași. Din exemplul pe care îl prezentăm aici, se pot urmări rezultatele extracției prin această metodă de lucru, cînd se întrebuințează ca diluent și inițiator al reacției un amestec de alcooli amilici care distilă între 120—130°C la 760 mm. Acest amestec de alcooli amilici are proprietatea importantă pentru extracția cu uree, de a se putea amesteca perfect cu produsele petrolifere grele, astfel încît el este și promotor al extracției și diluent al materialului brut parafinos. El a fost întrebuințat în schema de lucru pe care o descriem mai jos, saturat cu 5% apă, deoarece cînd este perfect anhidru nu activează formarea complexului între uree și hidrocarburi. Extracția se execută după cum urmează:

Într-un vas cu o capacitate de 2 litri, se introduc 500 g motorină III pe care o dizolvă în 725 cm^3 alcooli amilici (raportul produs parafinos solvent este de 1 la 1,5 părți). Se încălzește amestecul la 30°C și agitînd mecanic, se introduc 600 g uree solidă, pulverizată fin (raportul produs parafinos-uree este de 1 la 1,2 părți). După aproximativ 30—40 minute de agitare, formarea combinației cristaline interstițiale este terminată. În general, considerăm că temperatura de lucru trebuie astfel aleasă, încît să fie cu cîteva grade mai ridicată, decît punctul de topire (respectiv congelare) a produsului care se deparafinează, iar timpul de agitare, minimum 30 minute.

Produsul obţinut în aceste condiţii este cristalin, iar terciul format, constituit din combinaţia interstiţială şi produsul nereacţionat diluat în alcooli amilici, este suficient de fluid ca să poată fi transportat de exemplu prin pompare. Separarea combinaţiei cristaline de faza lichidă se face prin filtrare la trompa de apă, printr-o pîlnie cu placă poroasă Iena G3. Filtrabilitatea amestecului este bună, determinarea în laborator a constantei de filtrare este foarte aproximativă şi nu credem util să citãm rezultatele obţinute. Prin această operaţie 70—80% din cantitatea de hidrocarburi nereacţionate este separată de combinaţia interstiţială; pentru îndepărtarea restului, o spălare în etape cu încă 725 cm³ de solvent este mai mult decît suficientă. Această cantitate de solvent folosită la spălarea combinaţiei cristaline interstiţiale, cît şi cantitatea de hidrocarburi nereacţionate din amestec, depind într-o mare măsură de tipul aparatului de filtrare. Astfel, încercările sumare au arătat că, dacă folosim în acest scop filtrarea prin centrifugare, atît cantitatea de produs nereacţionat reţinut în combinaţie, cît şi cantitatea de solvent necesară spălării, scad considerabil. În eventualitatea că metoda ar putea fi aplicată pe o scară mare, cantitatea de solvent folosită la spălarea combinaţiei cristaline trebuie colectată separat şi folosită ca diluent şi activator într-o operaţie următoare. Experienţele de laborator au arătat că formarea combinaţiei cristaline interstiţiale în condiţiile de lucru arătate mai sus decurge în mod normal.

Descompunerea combinaţiei cristaline interstiţiale este cantitativă dacă se face cu apă caldă (50—60°C); cantitatea de apă minimă necesară descompunerii este 75% faţă de cantitatea de uree întrebuinţată. În cazul experienţei pe care o descriem aici, pentru 1,2 părţi uree intrată în extracţie, sînt necesare 0,9 părţi apă (450 cm³). Folosind acestă cantitate de apă la descompunerea combinaţiei, vom avea întotdeauna soluţii de uree de circa 56%. In această soluţie apoasă de uree, s-a determinat experimental 5% alcooli amilici, care pot fi recuperaţi odată cu recuperarea ureei. După separarea soluţiei de uree de faza hidrocarburi, într-o pîlnie de separare, se distilă solventul reţinut în parafină şi se obţin 156 g parafine (31,2% faţă de materia primă supusă extracţiei) care au punctul de topire+37°C.

Prin distilarea motorinei deparafinate şi a solventului întrebuinţat în această experienţă, s-au recuperat 1230 cm³ alcooli amilici şi 340 g motorină deparafinată cu punctul de congelare — 18°C. De asemenea, s-au mai recuperat 75 cm³ alcooli amilici din soluţia apoasă de uree, care adunaţi la cantitatea de 1230 cm³, recuperată de motorină, dau o pierdere de 145 cm³, adică 10% faţă de cantitatea de solvent luată în lucru.

În tabloul nr. 8 sînt prezentate caracteristicile analitice ale materiei prime şi ale produsului extras cu uree, cît şi randamentele extracţiei.

Rezultatele obţinute în ceea ce priveşte «*adîncimea de extracţie*» a parafinelor, punctul lor de topire, greutatea moleculară, punctul de congelare a motorinei deparafinate, indicele Diesel etc., arată că metoda de extragere studiată de noi este susceptibilă de a fi transpusă la scară mare.

Rezultate analoge au fost obţinute şi cu alţi solvenţi activatori, ca alcoolul metilic, etilic, metil-etil-cetona etc. folosind acelaşi material de referinţă motorină parafinoasă III.

O altă serie de cercetări efectuate prin aceeaşi metodă, au fost cele prin care s-a urmărit reducerea cantităţii de solvent promotor folosit pentru extragerea parafinelor cu uree, întrebuinţînd pentru a se menţine acelaşi

Tabloul nr. 8

Analiza materiei prime	Randamentele la extragerea cu uree			Analiza parafinei extrase	Analiza produsului deparafinat
	Intrări	Ieșiri			
D_{15}°C = 0,862 punct de congelare = +24°C 360°C=43% indice Diesel = 63	motorină III: 500 g	motorină III	= 340 g(68%)	p. t. = + 37°C Kp_{760} = 335 −430°C M = 348 p.A =108, 2°C	D_{15}°C = 0,881 punct de congelare = − 18°C 360° C=54% indice Disel = 52
		deparafinată			
		parafine extrase	= 156 g(31,2%)		
		pierderi în lucru	= 4 g (0,8%)		
		Total...	= 500 g		
	alcooli amilici: 1450 cm³	de la distilarea motorinei deparafinate	= 850 cm³(68,6%)		
		de la distilarea parafinei extrase	= 380 cm³(26,2%)		
		de la recuperarea ureei din soluție	= 75 cm³(5,17%)		
		pierderi în lucru	= 145 cm³(10%)		
		Total...	= 1450 cm³		
	uree: 600 g	recuperat de la descompunerea complexului	= 560 g (93,3%)		
		de la spălarea motorinei și parafinei	= 36 g (6%)		
		pierderi	= 4 g (0,7%)		
		Total...	= 600 g		

raport de diluent față de materia primă, un solvent oarecare față de reactanți.

Cercetările ne-au arătat că o fracțiune de benzină, care fierbe între 90 — 110 °C. este adecvată scopului urmărit. Ea poate înlocui cu succes 75% din cantitatea de solvent activator, fără ca *adîncimea de extracție* față de aceeași materie primă parafinoasă, cît și celelalte proprietăți ale parafinelor extrase, să difere esențial în raport cu cele obținute cu solvenți unitari.

În exemplul pe care-l prezentăm în tabloul nr. 9, se demonstrează identitatea produsului extras cu un solvent compus din 1,5 părți benzină și 0,5 părți metil-etil-cetonă (azeotropul cu 11% apă care fierbe la 73,4°C) la o parte materie primă parafinoasă. În tabloul nr. 9 sînt arătate rezultatele obținute cu acest amestec de solvenți, celelalte condiții de lucru rămînînd aceleași.

Tabloul nr. 9

Analiza materiei prime	Randamentele la extragerea cu uree			Analiza parafinei extrase	Analiza motorinei deparafinate
	Intrări	Ieșiri			
D_{15}°C = 0,812 punct de congelare = +24°C 360°C=43% Indici Diesel = 63	motorină III: 200 g	motorină deparafinată	= 130 g (65,0%)	p.t.= + 37°C Kp_{760}= 338 −433°C M = 350 p.A = 108,2°C	D_{15}°C = 0,880 punctul de congelare sub − 10°C Indice Diesel = 51,7
		parafină extrasă	= 63 g (31,5%)		
		pierderi	= 7,6 g (3,5%)		
		Total...	200 g		
	solvent: 800 cm³	de la distilarea motorinei	= 549 cm³(68,6%)		
		de la distilarea parafinei	= 126 cm³(15,8%)		
		de la recuperarea ureei din soluția apoasă	= 10 cm³(1,20%)		
		pierderi	= 115 cm³(14,7%)		
		Total...	800 cm³		
	uree: 240g	recuperat de la descompunerea complexului	= 239 g		
		pierderi	= 1 g		
		Total...	= 240 g		

Metoda de extracţie arătată mai sus care foloseşte în locul unui solvent unitar un amestec în care benzina joacă rol de diluent iar cel de al doilea solvent este un promotor de reacţie, ca de exemplu: metil-etil-cetonă, alcool metilic, etilic, etc., prezintă în schimb unele avantaje pe care le subliniem:

1) solventul este miscibil în limite largi cu oricare din produsele parafinoase supuse extracţiei;

2) nu întrebuinţează cantităţi mari de promotor.

Cercetările au arătat că prin această metodă, pot fi obţinute dintr-o aceeaşi materie primă parafinoasă, parafine cu caracteristici diferite, variind numai cantitatea de promotor, din amestecul de solvent folosit pentru extracţie. Astfel, au fost executate o serie de experienţe, în care s-au menţinut toate condiţiile de lucru precizate în descrierea precedentă, variindu-se cantitatea de metil-etil-cetonă între 0,1 pînă la 1 părţi, faţă de o parte motorină III. În tabloul nr. 10 sînt date rezultatele acestor experienţe.

Tabloul nr. 10

Cantitatea de motorină III luată în extracţie g	Cantitatea de uree luată în extracţie g	Părţi de metil-etil-cetonă în solventul folosit faţă de motorină III	Parafine extrase %	Punctul de topire
100	120	1	33	37°C
100	120	0,5	31,5	38°C
100	120	0,2	24	41°C
100	120	0,1	16	43°C

Variaţia punctului de topire la parafinele extrase, înscrisă în tabloul nr. 10, arată influenţa cantităţii de promotor asupra caracteristicilor parafinelor obţinute. În diagrama din figura 2, este reprezentată variaţia procentului de parafine extrase, în funcţie de cantitatea de metil-etil-cetonă folosită în extracţie.

Experienţele descrise au fost repetate (păstrîndu-se aceleaşi condiţii experimentale pe care le-am menţionat) cu motorină parafinoasă II.

In tabloul nr. 11 sînt înscrise rezultatele obţinute:

Tabloul nr. 11

Părţi motorină II luate în lucru	Părţi uree luate în lucru	Părţi metil-etil-cetonă luate în lucru	Parafine extrase %	Punctul de topire
1	3	1	42	32°C
1	3	0,5	42	32°C
1	3	0,3	32	35°C
1	3	0,2	20	40°C
1	3	0,1	10	42°C

Rezultatele arată că dacă se menţine un raport constant între cantitatea de materie primă parafinoasă şi cantitatea de uree folosită în extracţie, prin variaţia cantităţii de promotor, se pot extrage selectiv parafine de caracteristici diferite. Rezultatele din tabloul nr. 11, se pot urmări mai bine, în ceea ce priveşte *adîncimea de extracţie* în diagrama din figura 3, în care este reprezentată cantitatea parafinelor extrase în funcţie de cantităţile de metil-

etil-cetonă. Curba obținută are aproximativ aceeași formă cu cea obținută în cazul motorinei parafinoase III.

Examinînd rezultatele din tablourile nr. 11 și nr. 12, se constată că extragerea totală a hidrocarburilor parafinice este asigurată (în cazul celor două motorine parafinoase studiate) pentru o cantitate de solvent promotor de maximum 0,5 părți la o parte materie primă supusă extracției.

De asemenea, cantități mai mari de solvent promotor nu mai sînt necesare, iar atunci cînd trebuie să se asigure o anumită fluiditate combinației cristaline obținute, aceasta poate fi realizată (fără nici o modificare în *adîncimea de extracție)* folosind cantități adecvate de solvenți, ca de exemplu benzină care distilă între 90—110°C, după cum am indicat în experiențele prezentate mai sus.

Selectivitatea extracției, prin metoda descrisă, este și mai accentuată, dacă toate celelalte condiții de lucru sînt menținute constant și se variază cantitatea de uree folosită în extracție. În tabloul nr. 12, s-a prezentat această serie de experiențe, executate pe motorina parafinoasă II.

Variația procentelor de parafine extrase pentru cantități variabile de uree ce au fost luate în lucru, este prezentată în diagrama din figura 4. Ea arată că extracția (pe această cale și folosind acest tip de materie primă parafinoasă), crește liniar după ecuația

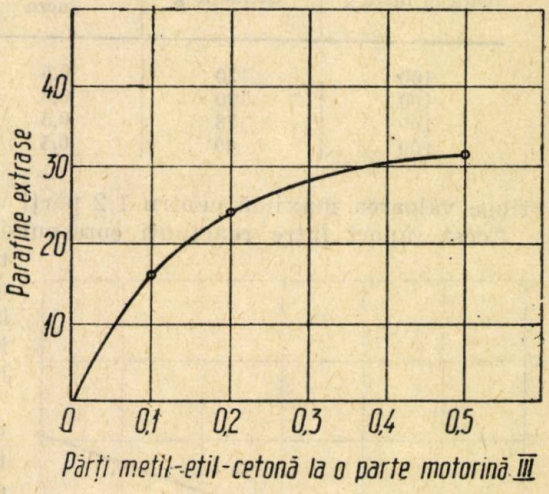


Fig. 2

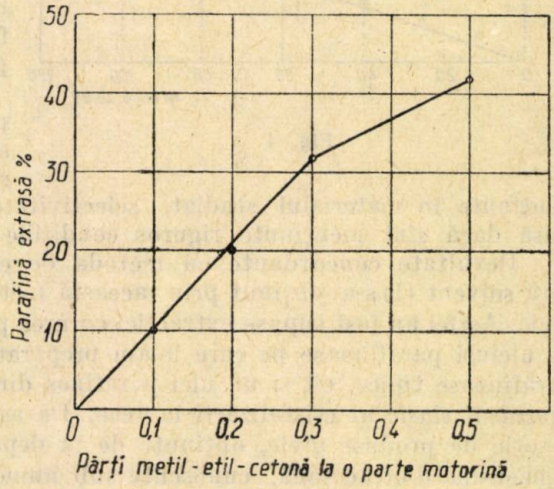


Fig. 3

$$y = 2{,}9\,x^{1)}$$

[1]) Se înțelege de la sine că ecuații de acest tip nu sînt valabile decît pentru materia primă pentru care s-au stabilit și în condițiile experimentale precizate de noi. Desigur că pentru alte materii prime parafinoase sînt însă de așteptat să se obțină ecuații analoge, dacă parafinele extrase au greutăți moleculare apropiate de cele de mai sus, și dacă sînt păstrate aceleași condiții experimentale.

Tabloul nr. 12

Motorină II luată în lucru g	Uree folosită în extracţie g	Părţi metil-etil -cetonă luate în lucru	Parafine extrase %	Punctul de topire
100	120	0,5	42	32°C
100	100	0,5	34	34,8°C
100	78	0,5	25	36°C
100	40	0,5	16	38°C

şi atinge valoarea maximă pentru 1,2 părţi uree la o parte material parafinos. Acest raport între reactanţi corespunde raportului de 0,7—0,8 moli uree pentru fiecare grupă CH_2 din parafinele extrase, raportînd la greutăţile medii moleculare, în concordanţă cu datele din lucrarea (3).

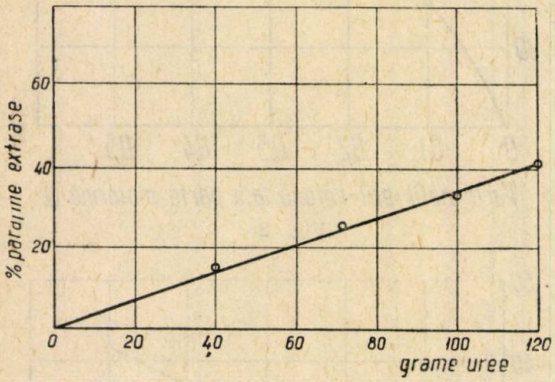


Fig. 4

Curbe asemănătoare se obţin dacă se reprezintă variaţia punctului de topire în funcţie de cantitatea de parafină extrasă, fie că se variază cantitatea de uree folosită în extracţie (fig. 5), fie că se variază cantitatea de promotor luat în lucru (fig. 6).

Ele nu fac altceva, decît să pună în evidenţă selectivitatea extracţiei cu uree a hidrocarburilor de tip parafinic ce sînt conţinute în materialul studiat, selectivitate care poate fi oricînd reprodusă dacă sînt menţinute riguros condiţiile experimentale indicate.

Rezultate concordante cu metoda de extracţie, folosind uree solidă fără solvent (I) s-a obţinut prin această metodă şi în cazul fracţiunilor mai grele. Astfel au fost supuse extracţiei cu uree prin această metodă (II) o serie de uleiuri parafinoase pe care le-am preparat în laborator din două păcuri parafinoase tipice, cît şi un ulei parafinos din care se fabrică parafina prin *procedeul clasic* al cristalizării la rece. De asemenea, au mai fost cercetate o serie de produse grele, obţinute de la deparafinarea uleiurilor de uns cu benzen-metil-etil-cetonă, cunoscute sub numele de *petrolatum*. În tablourile nr. 13 şi nr. 14 sînt prezentate rezultatele obţinute.

Din examinarea datelor prezentate în tabloul nr. 13 se constată că şi în acest caz:

— cu uree sînt extrase cantităţi mai mici de parafine, decît prin metoda cu alcool-eter. Acest fapt arată destul de clar că se extrag cu uree hidrocarburile parafinice după configuraţia lor spaţială şi nu numai după greutatea lor moleculară, ca la precipitarea cu solvenţi.

Punctele de topire, mai coborîte la parafinele extrase cu uree, decît la cele precipitate cu alcool-eter, sînt un sprijin puternic în favoarea acestei afirmaţii.

— extracția cu uree nu este influențată de viscozitatea materialului, ca în cazul fabricării parafinei, prin cristalizarea la rece a uleiului parafinos;

— efectul substanțelor rășinoase, conținute în uleiurile distilate, nu se manifestă în cazul metodei de față. Probabil că ele sînt într-o astfel de concentrație, încît nu afectează extragerea cu uree a hidrocarburilor parafinice.

Tabloul nr. 13

Produsul	Cantitatea de parafină determinată prin metoda alcool-eter	Punctul de topire	Cantitatea de parafină extrasă cu uree	Punctul de topire
Ulei întrebuințat la fabricarea parafinei..	—	—	35%	49°C
Ulei fr. I din păcură cu punct de congelare + 40°C [1])	21,3%	43°C	14%	42°C
Ulei fr. II din păcură cu punct de congelare +40°C	23,1%	45,3°C	20%	44°C
Ulei fr. III din păcură cu punct de congelare +40°C	29,8%	48,7°C	23%	46,2°C
Ulei fr. IV din păcură cu punct de congelare +40°C	32,7%	51,7°C	26%	50°C
Ulei fr. I din păcură cu punct de congelare +25°C	8,1%	42°C	6,5%	41,5°C
Ulei fr. II din păcură cu punct de congelare +25°C	12,8%	43°C	11%	48°C
Ulei fr. III din păcură cu punct de congelare +25°C	19%	44°C	16%	44,5°C
Ulei fr. IV din păcură cu punct de congelare +25°C	22,8%	46°C	18%	46°C

[1]) Valorile analitice ale fracțiunilor uleioase obținute prin distilarea păcurilor cu punctul de congelare +40°C și +25°C sînt date în tabloul nr. 2.

În tabloul nr. 14 sînt prezentate rezultatele extragerii cu uree a unor petrolatumuri și reziduuri parafinoase.

Tabloul nr. 14

Produsul	Tratament înainte de extragere	Parafine extrase cu uree	Punctul de topire	Observații
Petrolatum din uleiul parafinos filtrat la rece [1])	—	28%	48°C	
Petrolatum din ulei distilat fr. IV	rafinare cu acid sulfuric fumans cu 2% CrO_3	29%	68°C	Din produsul brut nu s-a obținut complex de extracție
Fracțiune uleioasă obținută la dezuleierea petrolatumului IV	distilare la 3 mm Hg 360°C = 40%	28%	48°C	Nu poate fi rafinat, ureea extrage numai după distilare; 11,2% pe materia primă.

[1]) Pentru caracteristicile analitice ale acestor produse a se vedea tabloul nr. 1.

Din examinarea rezultatelor arătate în tabloul nr. 14 reiese că la produsele cele mai grele, extracţia cu uree nu este posibilă fără un tratament prealabil de purificare. Această comportare se atribuie efectului inhibitorilor asupra ureei, inhibitori care trebuie să se găsească în cantităţi destul de

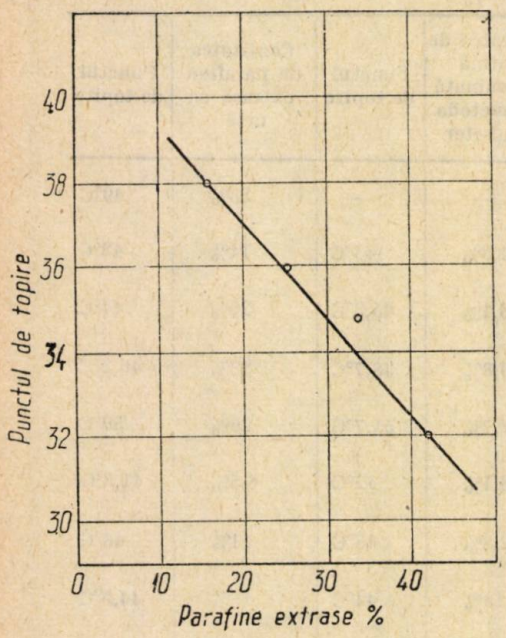


Fig. 5

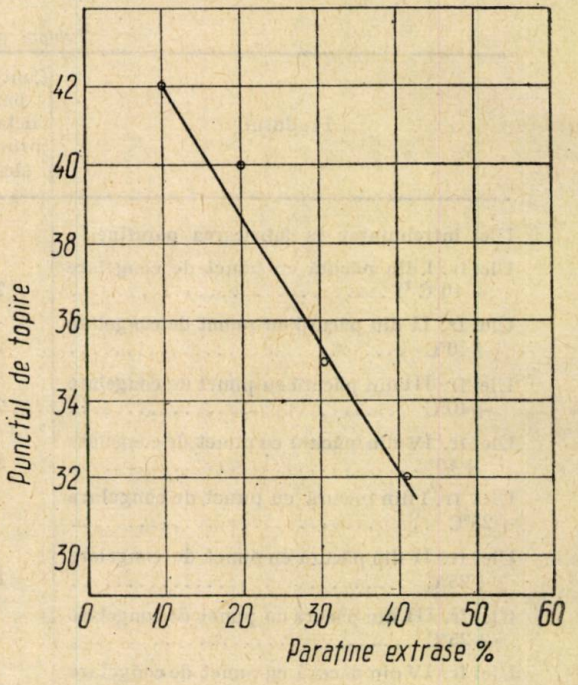


Fig. 6

mari în materialele brute, dacă ţinem seama de procesul tehnologic în care sînt produse. Foarte probabil că inhibarea trebuie atribuită cantităţilor mari de substanţe răşinoase care s-au acumulat în produsele brute.

3. *Extracţie folosind soluţii apoase saturate de uree şi soluţii concentrate de hidrocarburi în solvenţi-promotori*

Cele mai bune rezultate prin acest mod de lucru s-au obţinut cu o soluţie apoasă saturată de uree, în care s-a dispersat fracţiunea parafinoasă dizolvată în *percetonă* după cum urmează: 2000 g distilat parafinos II, se dizolvă în 1830 g (2000 cm³) *percetonă* şi se tratează sub agitare mecanică cu 3480 cm³ soluţie 50% uree (2000 g uree în 2000 cm³ apă). Se obţine o soluţie conţinînd circa 21% percetonă şi o emulsie uleioasă conţinînd circa 26% percetonă. Raportul volumelor este: 1 percetonă, 1,15 ulei, 1,7 soluţie apoasă de uree. Raportul în greutate uree/parafină cu p.t. = 50°C este de 4/1. Raportul în volum fază apoasă/ulei este 1,5 . . . 1. După o agitare puternică timp de 5—6 ore, operaţia este considerată terminată. Combinaţia cristalină interstiţială se formează în aproximativ 4 ore. Se filtrează la trompă printr-un filtru Iena G3 şi se spală succesiv cu 1000 cm³ percetonă şi 1000 cm³ benzină. După uscare

la aer se obțin 1890 g complex de extracție, conținînd 20% parafină cu p.t. =48—49°C, reprezentînd 78% din parafina dozată cu metoda alcool-eter. Descompunerea complexului de extracție se face la 60°C cu soluția apoasă de uree ce rămîne de la filtrarea lui, după ce în prealabil a fost separată de partea uleioasă care nu a reacționat. În stratul superior se obține parafină în care se află dizolvată și percetonă, iar în cel inferior o soluție apoasă de ulei conținînd și percetonă. Prin distilare, percetona este recuperată din parafină. Pierderile de uree în condițiile de lucru din laborator au fost de circa 5%. Soluția de uree, după corectarea concentrației servește la o nouă extracție. Acest mod de lucru s-a repetat de 4—5 ori succesiv cu aceeași soluție de uree, fără să se poată observa vreo schimbare în mersul extracției, datorită concentrării impurităților sau percetonei în faza apoasă. Caracteristicile parafinelor extrase prin această metodă sînt identice cu cele descrise pentru aceeași materie primă obținută prin celelalte metode.

C. DESCOMPUNEREA COMBINAȚIILOR UREE-PARAFINE

În general raportul uree-hidrocarburi din combinațiile cristaline obținute cu parafinele extrase din fracțiunile parafinoase studiate, variază între 4/1 și 6/1.

După cum se știe, recuperarea hidrocarburilor parafinice din aceste combinații se face prin dizolvarea complexului de extracție în apă la 50—60°C și separarea prin decantare a parafinei topite de stratul apos. Prin această metodă se obține printr-o operație simplă, o descompunere totală.

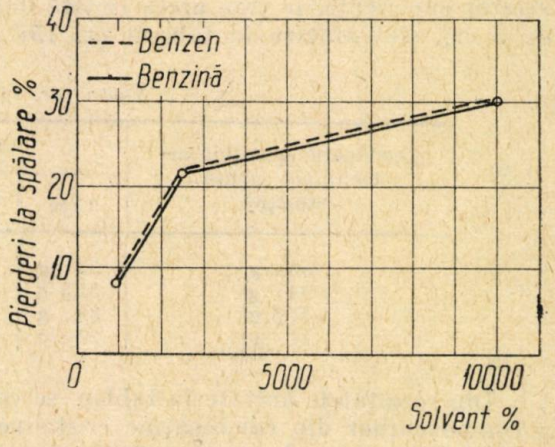


Fig. 7

Inafară de această metodă, se mai indică în lucrarea (3) descompunerea termică în cazul combinațiilor ureei cu hidrocarburile parafinice ușoare. Am încercat să inversăm problema extrăgînd parafinele cu un solvent adecvat, în care ureea să fie practic insolubilă. Combinațiile parafinelor cu punct de topire ridicat (peste 40—50°C) sînt destul de stabile și încep să se descompună termic cu viteze mici la temperaturi peste 80—90°C, cînd este probabil că se descompune și o parte din uree. Din aceste considerații s-a studiat extracția în aparatul Soxlet la temperaturi între 60—80°C, cu următorii solvenți: benzină, benzen și tetraclorură de carbon. Benzina și benzenul s-a văzut că au fost folosite și la îndepărtarea prin spălare a urmelor de hidrocarburi nelegate din masa combinației cristaline interstițiale. Astfel, prin spălarea cu benzină sau benzen la 25°C pierderile în greutate ale combinației cristaline interstițiale variază cu cantitatea de solvent întrebuințat, așa după cum se poate vedea în diagrama din figura 7.

Extracţia parafinelor cu benzină din complex este posibilă la temperaturi mai ridicate cu o fracţiune care fierbe între 90—110°C. Randamentele de extracţie variază între 93—96% şi depind în general de mărimea şi structura parafinelor care sînt determinante pentru capacitatea benzinei de a le solubiliza. Cantitatea de uree pierdută în aceste operaţii este de circa 1% în condiţiile noastre de lucru din laborator. Aceste pierderi provin din diferitele manipulări. Ureea recuperată pe această cale a fost refolosită la cîteva extracţii succesive, fără să se poată constata diferenţe apreciabile în viteza de formare a compuşilor cristalini obţinuţi prin aceste operaţii. Pentru stabilirea pierderilor juste în uree, rămîne să se determine după fiecare operaţie de extracţie, conţinutul real în uree din produsul recuperat pe această cale.

Studiul extracţiei parafinelor din combinaţiile cristaline cu uree, a fost urmărit în aceleaşi condiţii experimentale şi cu tetraclorură de carbon, care constituie după cum se ştie, un solvent mult mai bun, decît benzina pentru parafinele superioare. În acest scop au fost descompuse prin extracţie, timp de 10 ore cu tetraclorură de carbon, 50 g complex, obţinut prin tratarea motorinei II cu uree. S-au recuperat în condiţiile de lucru arătate, 33 g uree care a fost întrebuinţată într-o nouă operaţie, în care s-a lucrat cu 27 g motorină. Combinaţia cristalină formată, a fost extrasă din nou cu tetraclorură de carbon şi s-au obţinut 31,5 g uree şi 11 g parafină (97% din cantitatea de parafină determinată în motorină tot prin extragere cu uree). Rezultatele acestor experienţe, în care ureea izolată din primul complex a fost reciclată de 3 ori, sînt arătate în tabloul nr. 15:

Tabloul nr. 15

Combinaţie cristalină interstiţială supusă extracţiei	Extragere cu CCl_4			
	Uree	Parafină		p. t.
50 g	33 g	17 g	100%	32,3°C
44 g	31,5 g	11 g	97%	34 °C
41,5 g	30 g	11 g	97%	33 °C
41 g	27 g	10,4 g	90%	34,5°C

Din rezultatele arătate în tablou se constată că metoda de recuperare a componenţilor din combinaţiile cristaline uree-parafine este practic cantitativă. Diferenţele de randamente şi greutăţi între fazele succesive de extracţie, provin din manipularea în condiţiile de lucru de laborator a unor cantităţi mici de produse. Randamentele de extracţie variază cu timpul de extracţie, cu temperatura şi cu tipul extractorului. Rezultatele arătate în Nota de faţă sînt după 10 ore de extracţie, cu o frecvenţă de evacuare a băii de extracţie (circa 260 cm^3 capacitate) a cartuşului, de aproximativ 3 la oră. Experienţe în curs arată că randamentul extracţiei variază în limite largi cu tipul extractorului. Astfel, folosind un extractor cu circulaţie continuă de lichid s-a obţinut într-un timp mult mai scurt 99% din parafina conţinută.

Considerăm că această metodă nouă deschide perspective interesante, atît din punct de vedere analitic, cît şi din punct de vedere industrial. Deoarece sînt mai greu de găsit condiţii selective de extracţie a hidrocarburilor, pare posibil să se găsească mai uşor aceste condiţii la descom-

punerea amestecurilor de combinații complexe a hidrocarburilor cu diferite structuri. Aplicarea industrială a metodei ar evita manipularea soluțiilor de uree.

D. COMPOZIȚIA FRACȚIUNILOR SEPARATE

După cum am arătat în partea introductivă, s-a determinat pe fracțiunile separate, raportul H/C și o serie de constante fizice, cu ajutorul cărora vom încerca să reprezentăm conținutul procentual în clase de hidrocarburi, folosind metodele indicate mai sus.

De asemenea s-a urmărit variația acestor date, după tratarea uneia din fracțiunile separate cu acid sulfuric fumans ($12\%SO_3$) care conținea dizolvat 2% CrO_3, pentru eliminarea totală a eventualelor urme de hidrocarburi susceptibile de a reacționa cu acidul sulfuric. După acest tratament s-a determinat în această fracțiune procentul de hidrocarburi care reacționează cu pentaclorura de stibiu (11) și constantele fizice ce pot fi utilizate pentru unul din modurile de reprezentare menționate.

În tabloul nr. 16 sînt prezentate caracteristicile analitice ale fracțiunilor obținute prin extragerea motorinei II cu uree.

Tabloul nr. 16

Parafina cu p.t.	71,5 d_4	$n_D^{71,5}$	punct anilină	greutate moleculară	r_{20}	% C	H%	H/C	r din H/C	Indice de naftenicitate = H/C parafină — H/C × 100
32°C	0,7883	1,4385	100,8°C	335	0,3338	85,49	14,17	1,975	0,3276	10,83
35°C	0,7744	1,4306	106°C	326	0,3326	85,18	14,78	2,067	0,3330	1,99
40°C	0,7710	1,4260	109,8°C	327	0,3354	85,13	14,91	2,093	0,3342	0

Aplicarea sistemului de reprezentare pe clase (12) la amestecul cu un conținut așa de ridicat în hidrocarburi parafinice, nu poate pune în evidență conținuturile reduse din celelalte clase de hidrocarburi, întrucît aproximația acestui mod de reprezentare este în acest caz de ordinul erorilor experimentale. Cu titlu informativ dăm totuși procentele care rezultă din datele tabloului nr. 16. Astfel, pentru fracțiunea cu p.t. = 32°C rezultă un conținut în hidrocarburi aromatice de 7%, în hidrocarburi naftenice de 4% și în hidrocarburi parafinice de 89%; pentru fracțiunea cu p. t. = 35°C rezultă un conținut în hidrocarburi aromatice de 2%, în hidrocarburi naftenice de 6% și în hidrocarburi parafinice de 92%; pentru fracțiunea cu p. t. = 40°C datele analitice prezentate arată lipsa oricărui fel de ciclu, deci un conținut de 100% în hidrocarburi parafinice.

După cum se vede, fracțiunile extrase, deși au greutăți moleculare medii, practic egale, au puncte de topire, puncte de anilină, indici de refracție, densitatea, și deci refracția specifică, cu totul diferite. Conținutul lor în cicluri naftenice (indicele de naftenicitate) calculat din analiza elementară, scade cu creșterea punctului de topire și cu adîncimea de extracție exercitată de uree. Acest fapt se datorește probabil vitezei de reacție mai mici a hidrocarburilor ciclice. Probabilitatea existenței unor alte clase de hidrocarburi decît parafinice normale, ramificate și cicloparafinice, pare însă mică în urma tratamentelor aplicate și credem că valorile obținute pentru ciclurile

aromatice, rezultate din analiza ciclurilor, trebuie atribuite mai de grabă imperfecţiunii metodei grafice sau poate exaltaţiei optice, pe care o produc unele cicluri pentanice sau unii spirani (9) decît existenţei reale a unor cicluri aromatice.

Pentru a verifica acest mod de interpretare, fracţiunea cu p. t. =35°C a fost tratată cu 20% acid sulfuric fumans la 90°C timp de 15 minute. S-a obţinut un produs cu următoarele constante: p. t. =36°C, greutatea moleculară =326, punctul de anilină =106,3°C, $d_4^{71,5} = 0,7750$, $n_D^{71,5} = 1,4300$ şi refracţia specifică la 20°C =0,3321, care după cum se vede nu diferă esenţial de cele anterioare tratamentului.

Pe de altă parte, pentru a verifica posibilitatea extracţiei selective a unei fracţiuni mai înguste de hidrocarburi cu structuri asemănătoare, s-a încercat extracţia ulterioară cu tiouree a fracţiunilor obţinute prin extracţia cu uree. În acest scop, fracţiunea cu p. t. =35°C a fost extrasă cu tiouree în condiţii analoge celor indicate în lucrarea (7). S-a separat în acest mod printr-o extracţie în trepte, trei fracţiuni reprezentînd în total 13,98% din materialul supus tratamentului cu tiouree. Asupra fracţiunilor astfel seperate s-a determinat conţinutul în carbon terţiar (11) şi s-a comparat acest rezultat cu acela obţinut pe fracţiunea ce nu s-a legat cu tiouree. De asemenea, s-a comparat conţinutul în carbon terţiar pe fracţiuni separate din acelaşi material iniţial, prin cristalizare fracţionată la 20°C din dicloretan. Rezultatele acestor determinări sînt date în tabloul nr. 17 (extracţie cu tiouree) şi nr. 18 (extracţie cu dicloretan).

Tabloul nr. 17

Proba	p.t.	Greutatea moleculară	n_D^{20}	% C	% fracţiune extrasă cu tiouree
Parafină extrasă cu uree	35°C	326	1,4477	17,76	—
Prima extracţie cu tiouree	42°C	337	1,4496	19,1	5,32
A doua extracţie cu tiouree	40,8°C	331	1,4484	21,5	5,32
A treia extracţie cu tiouree	42,2°C	342	1 4475	13,3	3,34
Reziduu	34,2°C	329	1,4526	21,7	—

Tabloul nr. 18

Proba	p.t.	Greutatea moleculară	n_D^{20}	% C	% fracţiune extrasă cu dicloretan
Fracţiunea extrasă prin cristalizare la 20°C	47,8°C	346,9	1,4454	12	7%
Reziduu de la distilarea dicloretanului	34,6°C	337,6	1,4451	36,7	—

Rezultatul acesta pare să confirme lipsa unei corelaţii strînse între structura ramificată sau ciclică a hidrocarburilor şi capacitatea de a da combinaţii interstiţiale cu tioureea. Aceste constatări experimentale sînt în concordanţă cu datele din lucrările de specialitate indicate în partea introductivă şi ele arată că selectivitatea extracţiei este determinată nu numai de mărimea moleculei ci într-o mare măsură şi de configuraţia ei sterică. Astfel, W.

Schlenck (13) preparînd combinațiile interstițiale cu tiouree pentru cîteva zeci de hidrocarburi cu structuri diferite, a constatat că aceste combinații se formează numai cu hidrocarburile care conțin cel puțin două grupe metil în anumite poziții. Pe de altă parte, catenele laterale mai lungi de 2 sau 3 atomi de carbon împiedică formarea lor. S-au constatat de asemenea fenomene de inducție; unele hidrocarburi, care în stare pură nu dau combinații cu tiouree, dau aceste combinații în prezența altor hidrocarburi cu proprietăți *inductoare*.

Evaluarea conținutului procentual în hidrocarburi cu atomi de carbon terțiari, nu mai poate fi făcută în aceste condiții pe baza combinării selective cu uree și tiouree. Totuși se poate aprecia că hidrocarburile astfel separate au un conținut apreciabil în carbon terțiat și din faptul că parafina obținută pe această cale dă la oxidare un procent mai mare în acizi inferiori decît una fabricată pe cale obișnuită prin răcire și cristalizare.

Metodele de separare cu ajutorul combinațiilor cristaline cu uree și tiouree, par să permită mult mai ușor separarea unor fracțiuni cu greutate moleculară apropiată, decît metoda laborioasă de extracție cu solvenți urmată de sublimarea în vid catodic (5) folosită anterior. Diversitatea structurilor hidrocarburilor separate astfel este în schimb mai mare decît în cazul citat. Cercetările noastre în această direcție vor continua cu scopul final bine precizat de a putea izola și determina structura unor hidrocarburi parafinice de acest tip.

Rezultatele prezentate în Nota de față conduc la următoarele concluzii:

— metoda extracției cu uree a hidrocarburilor parafinice poate fi aplicată pe fracțiuni de petrol (motorine, uleiuri, reziduuri parafinoase etc.) pentru separarea unor parafine cu puncte de topire cuprinse în limite largi (30—70°C);

— modul de lucru aplicat în acest scop a permis stabilirea relațiilor între condițiile de obținere a combinațiilor interstițiale de acest fel, randamentul și punctul de topire al parafinelor extrase dintr-un număr mare de fracțiuni de țiței de origini diverse;

— s-a găsit de asemenea o nouă posibilitate de separare a parafinei din combinațiile de acest tip, prin extragerea parafinei cu solvenți (CCl_4, benzină etc.) ceea ce evită recuperarea ureei prin recristalizare;

— s-au determinat constantele fizice, cît și conținutul în carboni terțiari ale parafinelor solide extrase prin această metodă, ceea ce a putut permite unele ipoteze privind structura hidrocarburilor din fracțiunile extrase;

— metodele de extracție elaborate sînt susceptibile de a fi aplicate la fabricarea industrială a parafinei, în locul actualei metode care implică temperaturi joase;

— fracțiunile reziduale deparafinate pot fi utilizate drept combustibil Diesel sau uleiuri lubrefiante cu puncte de congelare coborîte.

К ВОПРОСУ ОБ ОТДЕЛЕНИИ ВЫСШИХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ ПРИ ПОМОЩИ МОЧЕВИНЫ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В этой работе изучались возможности отделения однородных фракций углеводородов из тяжелых нефтяных фракций при помощи

кристаллических интерстициальных соединений с мочевиной и тиомочевиной.

Применение известных методов определения различных классов углеводородов в полученных таким образом фракциях дало возможность частично проверить соотношение между структурой углеводорода и возможностью образования кристаллических интерстициальных соединений с мочевиной и тиомочевиной.

Полученные результаты позволили также сделать некоторые предположения о структуре твердых углеводородов изученных фракций.

В работе были определены оптимальные условия получения, при помощи этого метода, твердых и жидких фракций с наиболее подходящими физико-химическими характеристиками для технологических применений.

Был также установлен новый метод тделения, путем экстракций, твердого парафина из описанных кристаллических интерстициальных соединений; таким образом становится излишней рекуперация мочевины перекристаллизацией.

Изученные экстракционные методы могут быть применены в промышленности для производства парафина вместо метода, применяемого в настоящем, при котором необходимы низкие температуры.

CONTRIBUTIONS À LA SPARATION PAR L'URÉE DES HYDROCARBURES PARAFFINIQUES SUPÉRIEURS DES FRACTIONS LOURDES DE PÉTROLE

(RÉSUMÉ)

Dans ce travail, on a étudié les possibilités de séparation des fractions homogènes d'hydrocarbures, à partir des fractions lourdes de pétrole, à l'aide de leurs combinaisons cristallines interstitielles avec l'urée et la thio-urée.

L'application des méthodes connues pour le dosage des diverses classes d'hydrocarbures, dans les fractions obtenues par ces moyens ont permis la vérification — partielle — des relations entre la structure des hydrocarbures et les possibilités de la formation des combinaisons cristallines interstitielles avec l'urée et la thio-urée.

Les résultats obtenus ont également permis d'établir certaines hypothèses sur la structure des hydrocarbures solides des fractions de pétrole étudiées.

Au cours du même travail on a déterminé les meilleures conditions pour obtenir, par cette méthode, des fractions solides et liquides ayant les caractéristiques physiques et chimiques les plus adéquates aux divers usages technologiques.

On établit, par la même occasion, une nouvelle méthode pour séparer par extraction les paraffines solides de ces combinaisons cristallines interstitielles, ce qui évite la récupération de l'urée par recristallisation.

Les méthodes étudiées sont succeptibles d'être appliquées à l'échelle industrielle pour la fabrication de la paraffine et pourront éventuellement remplacer la méthode actuelle qui nécessite des températures basses.

BIBLIOGRAFIE

1. L. M. Rosenberg i. I. S. Gench, Dokladî Akad. Nauk S.S.S.R., 1952, vol. LXXXIV, nr. 3, p. 523—526.
2. W. Kisselow, Wiadomosci Chem., 1952, vol. 11, p. 429—453.
3. W. Zimmerschied, W. R. Zimersten, W. Zentkunp şi R. F. Marchier, Ind. Enging. Chem., 1950, vol. 42, p. 7.
4. V. Vîntu şi S. Zugrăvescu, Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de Ştiinţe tehnice şi chimice, tom. IV, nr. 3—4, iulie-decembrie 1952, p. 433—437.
5. C. D. Neniţescu u. I. Irimescu, Österreichische Chem. Ztg., 1941, nr. 1/2, p. 1—8.
6. I. Irimescu, *Teze*. Bucureşti, 1938.
7. R. Schiessler şi D. Flitter, Journ. Am. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 1720.
8. B. Angla, C. R., 1947, vol. 224, p. 402.
9. A. V. Grosse, Refiner, 1939, vol. 18, nr. 4, p. 149.
10. H. Gross şi V. Grodde, Öl und Kohle, 1942, vol. 38, p. 419.
11. W. O. Leithe, Analytical Chemistry, 1951, vol. 23, nr. 3, p. 493.
12. G. R. Schultze u. I. C. Nicolas, Öl und Kohle, 1951, vol., 37, nr. 32, p. 617—638.
13. W. Schlenck, Ann., 1951, vol. 573, p. 142.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 1—2, 1954

CERCETĂRI ASUPRA ULEIULUI DIN FRUCTE DE TEI

DE

M. DIMA, GH. V. COTRUŢ şi E. DIACONESCU

Comunicare prezentată de academician R. CERNĂTESCU în şedinţa din 29 iunie 1953

Fructele de tei conţin un ulei care, pînă în prezent, nu a fost utilizat. Studiul de faţă a fost întreprins cu scopul de a cerceta posibilitatea extragerii acestui ulei, caracteristicile şi posibilităţile de utilizare a lui.

Fructele de tei au forma sferică, cu un diametru de 5 pînă la 7 mm. Ele sînt formate dintr-un înveliş exterior lemnos (pericarpul) şi din miezul fructului. Prin spargerea învelişului extern, se poate obţine cu uşurinţă miezul.

Fructele de tei se dezvoltă începînd din luna iulie, cînd se trec florile de tei, şi pînă în lunile septembrie şi octombrie, cînd ele devin mature.

Din fructul uscat, învelişul lemnos constituie circa 57 %, iar miezul circa 43 %. Un kilogram de fructe uscate conţine, deci, circa 430 g miez şi 570 g coajă lemnoasă. Greutatea hectolitrică a fructelor este de circa 36—37 kg.

Un arbore de tei poate da în medie, 15—20 kg fructe, din care 6—9 kg miez şi 9—11 kg coajă. Socotind un randament mediu de ulei de 25—26 % faţă de miez, se poate obţine de la un tei 1,5—2 kg ulei.

Coaja fructelor poate fi utilizată la ars (încălzit), iar din cenuşa rezultată se poate extrage carbonatul de potasiu. Ea nu conţine tanin.

EXTRAGEREA ULEIULUI

Fructele asupra cărora s-au făcut încercările de extragere a uleiului, au fost recoltate prin lunile octombrie şi noiembrie ale anului 1949.

După uscare la aer, fructele au fost sparte, iar miezul a fost separat pentru a fi supuse extracţiei. În această stare miezul avea un conţinut în apă de 8,09%.

Pentru a se stabili conţinutul în ulei, miezul a fost sfărîmat, uscat la 100°C pentru îndepărtarea apei şi apoi supus extracţiei la aparatul Soxhlet.

Ca solvenţi extractori au fost folosiţi eterul, eterul de petrol, acetona, cloroformul, tricloretilenul şi tetraclorura de carbon.

Rezultatele acestor încercări sînt date în tabloul nr. 1.

Constatăm din aceste date că, conţinutul în ulei, raportat la miezul uscat, variază după solventul utilizat, între 27,73 şi 29,81 %. Un procent mai ridicat se obţine cu solvenţii cloruraţi, care dau însă un ulei de culoare mai închisă, datorită substanţelor colorante pe care le extrag aceşti solvenţi. Raportat la miezul uscat la aer, adică cu un conţinut în apă de 8,09%, randamentul în ulei este — în funcţie de solventul extractor — între 25,5 şi 27,4%, faţă de fructul întreg, uscat la aer, randamentul este de 11—12 % ulei.

Uleiul supus studiului a fost extras cu o fracțiune de benzină ce distilează între 30 și 75°C. Extracția s-a făcut asupra miezului uscat la aer și sfărîmat prin percolare la rece, pînă cînd ultima benzină de extracție nu mai indica decît urme slabe de ulei.

Tabloul nr. 1

Randamentul de ulei la extragerea cu diverși solvenți

Solventul	Ulei %	Culoarea uleiului
Eter	28,40	Galben-auriu
Eter de petrol	28,46	Galben-auriu
Acetonă	27,73	Galben cu nuanță de brun
Cloroform	29,54	Galben deschis
Tricloretilen	29,81	Brun deschis
Tetraclorură de carbon	29,07	Galben deschis

După epuizarea completă a miezului, lichidul extras a fost decantat, filtrat și supus distilării pe baie de apă, la temperatură cît mai joasă (50—60°C) în prezența unui curent de CO_2; spre sfîrșit, pentru îndepărtarea completă a solventului, distilarea s-a continuat în vid (trompă de apă) și antrenare cu CO_2 la temperatura de 70°C. În aceste condiții, uleiul obținut era complet liber de solventul extractor.

Din 1700 g miez măcinat, cu un conținut în apă de 8,09 % s-au obținut 430 g ulei, ceea ce înseamnă un randament de circa 25 % față de miezul uscat la aer; avîndu-se în vedere pierderile de manipulație în timpul extracției, randamentul se apropie destul de mult de acela obținut la aparatul Soxhlet.

Uleiul obținut în felul acesta este limpede, transparent și de culoare galben-aurie.

În lumină ultravioletă, prezintă o fluorescență albastru deschis.

Tabloul nr. 2

Proprietățile fizico-chimice ale uleiului

Greutatea specifică la 20°C/4°C	0,9139
Indicele de refracție $n_D^{20°}$ Abbé	1,4750
Dispersia $(n_D - 1)\ (n_E - n_C)$	49,22
Indicele de aciditate	4,10
Indicele de saponificare	198,90
Indicele de ester	194,80
Greutatea moleculară mijlocie a gliceridelor ce intră în compoziția uleiului, calculată din indicele de ester	864,00
Indicele de iod (Hanus)	125,81
Indicele de rodan	80,10
Indicele de hidroxil	32,41
Indicele de acetil (calculat din indicele de hidroxil)	31,64
Indicele Reichert-Meissl	0,416
Indicele Polenske	0,341
Punctul de congelare	sub —25°C
Temperatura critică de solvire în acid acetic	77—77,5°C
Viscozitatea la 20°C	76,42 cSt
	69,84 cP
Viscozitatea la 50°C	25,32 cSt
	23,14 cP

Nu are nici un miros deosebit, iar gustul este plăcut, putînd fi utilizat în alimentaţie fără nicio piedică, amintind calităţile uleiului de cea mai bună calitate.

Din aceste date remarcăm următoarele:

Indicele de aciditate, care prezintă ovaloare relativ ridicată (4,10 indice de aciditate, respectiv 2,05 % aciditat liberă exprimată în acid oleic). În general uleiurile extrase din sîmburii şi fructele proaspete au o aciditate mai mică decît unitatea. Această aciditate mai ridicată a uleiului din fructe de tei nu se datoreşte unei modificări suferite de ulei, după extragerea lui (rîncezire, oxidare etc.) ci probabil unei modificări a uleiului care are loc chiar în fructe, ca de exemplu unui proces de idroliză.

În încercările noastre, am întîlnit de asemenea ulei din fructe de tei cu indice de aciditate de 2,78 (1,39 % aciditate).

De altfel, rînceditatea a fost încercată asupra uleiului proaspăt extras, cu jutorul reacţiei *Kreiss* (1) care a fost negativă.

Indicele de iod şi indicele de rodan, care ne indică gradul de nesaturare al uleiului, clasează uleiul de fructe de tei printre uleiurile *semisicative.*

Întins pe sticlă în strat foarte subţire şi expus la acţiunea aerului, începe să formeze, după 8 zile, o peliculă lipicioasă, iar după 14 zile un film uscat.

Pentru a constata comportarea uleiului faţă de oxigenul din aer, s-au făcut următoarele determinări:

Indicele de oxigen

a) 10—12 picături de ulei au fost întinse pe sticlă în strat extrem de subţire şi lăsate la acţiunea aerului. Maximum de greutate a fost atins după 13 zile de expunere, la care corespunde o creştere de 10,08 %. După 17 zile greutatea scade, ajungînd la 8,34 %, ca urmare a transformării uleiului în produse volatile.

b) În contact cu pulberea de plumb, fin divizată, uleiul suferă o oxidare apreciabilă: după 18 ore fixează 6,18 %, iar după 36 ore 7,05 % oxigen. Peste 36 ore geutatea scade, ca urmare a oxidării uleiului, cu formare de substanţe volatile (acizi, aldehide etc.).

Este de remarcat faptul că uleiul, deşi se oxidează uşor în prezenţa catalizatorilor şi a unei polimerizări sub acţiunea căldurii, totuşi la stocaj, se păstrează destul de bine, fără să-şi schimbe proprietăţile. După un an de păstrare în sticle, fără să se evite complet contactul cu aerul, uleiul nu-şi modifică indicii de iod şi rodan şi îşi păstrează gustul plăcut.

În schimb, acizii graşi totali, separaţi din ulei, se oxidează foarte uşor în contact cu aerul.

Proba elaidinizării (2), (3), (4), (5)

Uleiul tratat cu oxizi de azot, obţinuţi prin acţiunea acidului azotic fie asupra mercurului, fie asupra azotitului de sodiu, dă o masă semisolidă, păstoasă, de culoare galbenă (gliceride ale acidului oleic).

Reacţii de colorare ale uleiului

1) Reacţia cu acid sulfuric de densitate 1,84.

După adăugarea acidului sulfuric, culoarea uleiului este galben deschis; trece spre galben-brun, apoi spre brun-roşcat, iar după o jumătate de oră devine brun.

2) Reacția cu acid azotic de densitate 1,383.

După două minute de agitare, culoare uleiului devine brun deschis, cu nuanță de violet; pătura de acid este incoloră. După 20 de minute de încălzire pe baia de apă la fierbere, pătura de ulei devine galben-portocaliu, iar pătura de acid rămîne incoloră.

3) Reacția cu acid azotic și soluție de resorcină în benzen.

Imediat după agitare, culoarea este de un violet deschis care se intensifică cu timpul. Lăsat în repaus se separă două straturi; stratul inferior (acid) are culoarea violet; stratul superior (uleiul) are culoarea brun deschis; după 15 minute, stratul inferior ajunge la culoarea cafelei cu lapte, iar stratul superior rămîne brun deschis.

4) Reacția cu cloroform, anhidridă acetică și acid sulfuric.

La adăugarea unei picături de acid sulfuric, apare culoarea cenușie; după o jumătate de minut, aceasta trece într-o nuanță de albastru; după un minut devine de un albastru mai intens; după un minut și jumătate, albastrul capătă nuanțe de verde, după cinci minute devine verde. Cu timpul (după cîteva ore) culoarea verde trece în brun.

La cald se obține culoarea brun de măsline.

DETERMINĂRI CANTITATIVE

a. *Acizii grași totali.* Uleiul saponificat cu soluție alcoolică de KOH și eliberat de substanțele insaponifiabile cu ajutorul eterului de petrol, a fost descompus cu acid clorhidric, cînd s-au pus în libertate acizii grași. Aceștia au fost extrași cu eter, spălați și uscați pe sulfat de sodiu anhidru, separați de eter, uscați la vid și apoi cîntăriți. S-au obținut următoarele rezultate:

1) 6,2181 g ulei	au dat	5,8793 g acizi grași,
	adică	94,50 % acizi grași totali,
2) 10,2462 g ulei	au dat	9,6930 g acizi grași,
	adică	94,62 % acizi grași totali
	În medie	94,55 % acizi grași totali.

Proprietățile caracteristice ale acizilor grași totali sînt următoarele:

Acizii grași totali proaspăt separați sînt lichizi, limpezi, transparenți și de culoare galbenă cu o ușoară nuanță verzuie. După cîteva zile devin tulburi, prin apariția în masa lor de particule semisolide, de culoare albicioasă, cînd are loc separarea de acizii grași solizi.

— Punctul de congelare	12,25°C
— Indicele de refracție n_D^{20}	1,4657
— Dispersia $(n_D - 1)/(n_F - n_C)$	49,25
— Indicele de neutralizare:	
1) 1,1974 g acizi grași totali au necesitat 8,6 cm³ n/2 KOH, *I.N.*	= 201,46
2) 0,8710 g acizi grași totali au necesitat 6,24 cm³/₂ KOH, *I.N.*	= 201,00
valoarea medie	203,23
— Greutatea moleculară corespunzătoare indicelui de neutralizare	279,00
— Indicele de iod (Hames)	131,40
— Indicele de rodan	83,50
— Indicele de hexabromid	0,0

b. *Substanţele insaponifiabile.* Acestea au fost determinate prin saponificarea uleiului şi extragerea cu eter de petrol (6).

1) 6, 2177 g ulei au dat 0,0369 substanţe insaponifiabile, adică 0,594 % substanţe insaponifiabile,
2) 11,7312 g ulei au dat 0,0684 g substanţe insaponifiabile, adică 0,584% substanţe insaponifiabile.

În medie substanţe insaponifiabile 0,59 %.

c. *Conţinutul în glicerină.* Glicerina a fost determinată după două metode: metoda cu bicromat de potasiu (7) şi metoda cu permanganat de potasiu (8).

1) Metoda cu bicromat de potasiu: 2,2973 g ulei au fost saponificate şi aduse la 250 cm^3 în soluţie apoasă; 25 cm^3 din soluţie (0,22973 g ulei) au fost oxidaţi la cald, într-un balon de 500 cm^3, cu 25 cm^3 soluţie acidă de $Cr_2O_7K_2$, apoi completat cu apă pînă la semn. 50 cm^3 din această soluţie (0,022973 g ulei) au necesitat la titrare, în prezenţă de iodură de potasiu, 3,71 cm^3 soluţie de $S_2O_3Na_2$ 0,1 N.

La 2,5 cm^3 soluţie de bicromat corespund 26,9 cm^3 soluţie de $S_2O_3Na_2$ 0,1 N; la 1 cm^3 soluţie de $S_2O_3Na_2$ 0,1 N corespund 0,00065714 g glicerină; la 3,71 cm^3 soluţie de $S_2O_3Na_2$ 0,1 N corespund 0,00244234 g glicerină;

adică la 0,022973 g ulei corespund 0,00244234 g glicerină sau 10,63 % glicerină.

Calculat ca rest de glicerină (C_3H_5) avem 4,36 % (C_3H_5).

2) Metoda cu permanganat de potasiu se bazează pe separarea glicerinei din ulei prin saponificare şi oxidarea ei la acid oxalic, cu ajutorul permanganatului de potasiu 5 %, în mediu alcalin, apoi oxidarea acidului oxalic rezultat, cu soluţie de MnO_4Ko,1 N, în mediu acid.

Prin această metodă s-a găsit 4,20 % glicerină ca rest (C_3H_5).

Din datele de mai sus rezultă că uleiul proaspăt de fructe de tei are următoarea compoziţie:

94,55% acizi graşi totali,
0,59% substanţe insaponifiabile,
4,36 % glicerină ca rest (C_3H_5).

CERCETAREA ACIZILOR GRAŞI CARE INTRĂ ÎN COMPOZIŢIA ULEIULUI DE FRUCTE DE TEI

Greutatea moleculară mijlocie de circa 864 a gliceridelor care compun uleiul de fructe de tei, calculată din indicele de ester al uleiului, ca şi greutatea moleculară mijlocie de circa 279 a acizilor graşi, calculată din indicele de neutralizare a acizilor graşi totali, indică posibilitatea prezenţei gliceridelor, acizilor palmitic, stearic, oleic, linoleic şi eventual a acidului linolenic.

Pentru a stabili acest lucru, s-a trecut la identificarea acestor acizi, din acizii graşi totali ai uleiului.

În acest scop, acizii graşi totali au fost separaţi în primul rînd în acizi graşi solizi (saturaţi) şi în acizi graşi lichizi (nesaturaţi), la temperatura ordinară.

Această separare a fost realizată prin două metode: o metodă se bazează pe diferenţa de solubilitate, la temperatura obişnuită, a sărurilor acizilor graşi lichizi şi a sărurilor acizilor graşi solizi; a doua metodă constă în proprietatea ce o au acizii graşi nesaturaţi (lichizi) de a fi distruşi prin oxidare, la nivelul legăturilor duble, rămînînd intacţi acizii graşi saturaţi.

În general, cînd este vorba de materii grase, în compoziţia cărora intră acizi graşi solizi (palmitic şi stearic) şi acizi graşi lichizi (oleic, linoleic şi lino-

lenic), acizii grași solizi, separați din sărurile lor insolubile la temperatura ordinară, sînt constituiți numai din acizi saturați; acizii grași lichizi, separați din sărurile corespunzătoare, solubile la temperatura ordinară, sînt formați numai din acizi nesaturați.

Cînd materiile grase conțin și acizi grași saturați cu moleculă mică (acid butiric, caproic și izovalerianic), care sînt lichizi la temperatura obișnuită, sărurile acestora sînt de asemenea solubile la temperatura obișnuită și trec în soluție împreună cu acizii grași nesaturați; tot așa, unii acizi grași nesaturați, dar solizi, la temperatura obișnuită (erucic, izooleic etc.), dau săruri insolubile și rămîn împreună cu acizii grași saturați.

1. *Separarea și cercetarea acizilor grași solizi*

a) Ca metodă de separare între ei a acizilor grași totali ai uleiului de fructe de tei, am utilizat metoda sărurilor de plumb în soluție alcoolică (9), deoarece din cifra de saponificare și din greutatea moleculară calculată a acizilor grași totali, par a lipsi în orice caz, acizii butiric, izovalerianic și caproic; acizii grași lichizi ar fi constituiți deci, după separare, numai din acizi grași nesaturați, iar acizii grași solizi, probabil numai din acizi grași saturați. Și aici există dezavantajul că parte din sărurile de plumb insolubile sînt menținute în soluție de sărurile solubile de plumb și trec la filtrare, împreună cu sărurile solubile (ale acizilor nesaturați).

În adevăr, după cîteva zile de la filtrare, am remarcat că în filtrat, care trebuie să conțină numai acizi grași lichizi, are loc o depunere de precipitat constituit tocmai din sărurile insolubile (ale acizilor saturați), antrenate de sărurile solubile.

În felul acesta, procedeul cu sărurile de plumb în soluție alcoolică dă posibilitatea unei separări aproape complete, din punct de vedere practic, a acizilor grași lichizi nesaturați. Se produc însă pierderi pentru acizii grași solizi, dar care se pot recupera totuși, din filtratul ce conține sărurile de plumb ale acizilor grași solubili, după cîteva zile de depunere.

Pentru dozarea acizilor grași solizi, s-au făcut mai multe determinări:

1) 3,0963 g acizi grași totali, din uleiul de fructe de tei, solubilizați în alcool de 95%, au fost precipitați în modul prescris de metodă, cu soluție de acetat de plumb în alcool. După 12 ore de repaus la 15°C, s-a făcut filtrarea, apoi recristalizarea sărurilor de plumb insolubile din alcoolul acidulat cu acid acetic. Acizii grași solizi obținuți prin descompunerea sărurilor de plumb cu acid azotic diluat, erau de culoare albă.

S-au obținut 0,2148 g acizi grași solizi, ceea ce revine la 6,93% acizi grași solizi față de acizii grași totali.

2) 10,410 g acizi grași totali au fost precipitați și tratați ca mai sus. S-au obținut 0,7029 g acizi grași solizi, ceea ce revine la un conținut de 7,06 % acizi grași solizi față de acizii grași totali.

3) 37,9347 g acizi grași totali au dat la precipitare 2,6712 g acizi grași solizi, adică 7,04 % acizi grași solizi față de acizii grași totali.

4) 3,0389 g acizi grași totali au dat 0,2209 g acizi grași solizi, ceea ce a revenit la 7,16% acizi grași solizi față de acizii grași totali.

În medie avem 7,10 % acizi grași solizi (saturați) față de acizii grași totali.

Corectați în privința indicelui de iod a acizilor grași solizi, procentul de acizi grași solizi este de 7,00%.

b) epararea acizilor graşi solizi prin oxidare (10) s-a făcut supunînd acizii graşi totali, saponificaţi, oxidării cu soluţie de permarganat de potasiu, în mediu alcalin. În felul acesta acizii graşi nesaturaţi sînt scindaţi, prin oxidare, la dublele legături, în acizi dicarbonici şi în acizi graşi cu moleculă mică. Metoda este valabilă numai dacă la locul unde se găseşte dubla legătură în acidul gras nesaturat, nu ia naştere o grupare carboxil cu formarea unui acid monocarbonic cu un număr de atomi de carbon în moleculă mai mare ca 9, deoarece sărurile de magneziu ale acestora, sînt insolubile şi ajung, prin urmare, în fracţiunea acizilor solizi, mărind conţinutul în acizi graşi saturaţi. Acest lucru nu se petrece decît în uleiurile care conţin acidul petroselinic (acidul 6,7-octodecenic) şi acidul taritinic (acidul 6,7-octodecinic), care la oxidare dau acidul adipinic, respectiv acidul lauric.

5,0648 g ulei au fost saponificate cu soluţie alcoolică de KOH, apoi tratate cu eter de petrol pentru îndepărtarea substanţelor însaponifiabile.

După îndepărtarea alcoolului prin evaporare, reziduul a fost tratat cu 5 cm^3 soluţie apoasă de 50 % KOH şi s-a adus într-un balon de circa 2 litri, unde a fost supus oxidării la o temperatură de sub 25°C, cu o soluţie de 35 g MnO_4K în 750 g apă.

După 12 ore de repaus, s-a neutralizat soluţia cu acid sulfuric diluat, şi s-a trecut apoi un curent de SO_2 pînă la completa clarificare, prin solvirea bioxidului de mangan depus. Balonul a fost încălzit pe o baie de apă cu refrigerent ascendent, pentru a se separa acizii graşi, iar după răcire s-a extras de cîteva ori cu eter de petrol pentru separarea acizilor graşi saturaţi (neoxidaţi). După îndepărtarea eterului, acizii graşi au fost purificaţi prin transformarea lor repetată (de 2—3 ori), în săruri de magneziu; după filtrare şi spălare, acestea au fost descompuse cu acid sulfuric diluat, acizii graşi extraşi cu eter de petrol, apoi după îndepărtarea eterului, au fost cîntăriţi.

1) Din 5,0648 g ulei s-au obţinut 0,3696 g acizi graşi solizi din 7,29 % acizi graşi solizi (raportaţi la 100 g acizi).

La 100 g acizi graşi totali avem $\frac{94{,}55 \times 7{,}29}{100} = 7{,}81\%$ acizi graşi saturaţi.

2) 10,041 g ulei au dat 0,7430 g acizi graşi solizi, deci 7,40 % raportat la ulei şi 7,82 % raportat la acizii graşi totali.

Caracteristicile acizilor graşi solizi

Indicele de neutralizare	210,2
Greutatea moleculară mijlocie	266,4
Punctul de topire	57,2°C
Punctul de solidificare	53,7°C
Indicele de iod (Hanus)	3,9

Mai departe, acizii graşi saturaţi au fost esterificaţi cu alcool metilic, iar esterii metilici corespunzători au fost supuşi distilării în vid (15 mm Hg), pentru separare.

Din indicele de saponificare al fracţiunilor corespunzătoare temperaturilor de distilare a esterilor metilici ai acizilor stearic şi palmitic, s-a constatat prezenţa acizilor stearic şi palmitic.

Asupra acizilor graşi, care formează amestecul de acizi graşi solizi din uleiul de fructe de tei, vom mai reveni.

2. *Separarea și cercetarea acizilor grași lichizi*

Soluțiile alcoolice de la filtrarea și spălarea sărurilor de plumb insolubile, obținute prin metoda de separare a acizilor grași, conțin sărurile de plumb solubile în alcool, ale acizilor grași lichizi (nesaturați). S-a adăugat la acestea o cantitate de KOH solid sau o soluție alcoolică de KOH, corespunzătoare cantității de materie grasă (pentru a saponifica eventualii esteri acetici formați) și s-au supus distilării, pentru îndepărtarea alcoolului. Reziduul s-a luat cu apă, s-au pus în libertate acizii grași prin adăugare de acid azotic diluat și s-a extras cu eter. Soluției eterice, spălată și uscată pe sulfat de sodiu anhidru, i s-a îndepărtat eterul la o temperatură cît mai joasă (vacuum), după care s-a cîntărit și s-a calculat procentul de acizi grași lichizi, față de acizii grași totali.

S-au obținut următoarele date:

1) La 3,0389 g acizi grași totali s-au obținut 2,8200 g acizi grași lichizi (ceea ce revine la 92,68 % acizi grași lichizi față de acizii grași totali).

2) La 37,9347 g acizi grași totali s-au obținut 35,1909 g acizi grași lichizi, ceea ce revine la 92,79 % acizi grași lichizi față de acizii grași totali.

În alte două determinări conținutul în acizi grași lichizi a fost de 92,87%, respectiv 92,73 %.

În medie, conținutul în acizi grași lichizi, față de acizii grași totali, este de 92,75%.

Deci, cercetați prin procedeul sărurilor de plumb, în soluție alcoolică, compoziția acizilor grași totali este:

7,00 % acizi grași solizi
92,75 % acizi grași lichizi

Caracteristicile acizilor grași lichizi

Indicele de neutralizare	203,50
Greutatea moleculară mijlocie	275,30
Indicele de rodan	85,28
Indicele de iod (indice de iod intern)	139,20
Indicele de hexabromid	0,00

CERCETAREA ACIZILOR GRAȘI CE INTRĂ ÎN COMPONENȚA ACIZILOR GRAȘI LICHIZI

Indicele de iod și indicele de rodan ai acizilor grași lichizi arată că, înafară de acidul oleic, ei mai conțin încă și acizi grași mai nesaturați. Indicele de hexabromid fiind zero, rezultă că acizii grași lichizi sînt constituiți numai din acizii: oleic și linoleic.

Cercetări calitative

a. *Elaidinizarea.* Prin tratarea acizilor grași lichizi cu acid azotic 30%, la temperatura de 30—35°C și adăugare de nitrit de sodiu (11), s-a obținut o masă solidă din care, după spălare cu apă, fiind apoi dizolvată în eter de petrol și cristalizată, s-a separat un produs cu punct de fuziune de 42—43°C (acidul elaidinic se topește la 44°C).

b. *Oxidarea cu permanganat de potasiu* (12). Supuși oxidării cu permanganat, acizii grași lichizi se hidroxilează, dînd oxiacizi cu caractere deosebite (solubilitate diferită față de solvenți, punct de fuziune deosebit etc.) după numărul de grupări oxidrilice (corespunzător numărului de legături duble), ce se fixează la lanțul molecular.

Circa 27 g acizi graşi lichizi (separaţi după metoda cu săruri de plumb) au fost saponificaţi şi apoi oxidaţi în mediu alcalin, cu soluţie de MnO_4K 1,5%; după acidulare, bioxidul de mangan format a fost dizolvat prin tratare cu un curent de SO_2. Dioxiacizii şi tetraoxiacizii corespunzători acidului oleic, respectiv acidului linoleic, precipită (sînt insolubili în apă), pe cînd hexaoxiacizii, proveniţi din acidul linolenic, rămîn în soluţie.

Se filtrează, iar masa rămasă pe filtru după uscare este tratată cu eter de petrol, pentru îndepărtarea acizilor graşi rămaşi neoxidaţi şi a urmelor de acizi graşi saturaţi, reziduul supunîndu-se extragerii cu eter la rece. În eter se solvă dioxiacizii care, după îndepărtarea eterului, sînt cristalizaţi din alcool.

S-a obţinut un produs alb cu următoarele proprietăţi:

punctul de topire .....132,2°C
indicele de neutralizare.....176,4
greutatea moleculară 318

care corespund caracteristicilor acidului dioxistearic $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$, care are punctul de topire 134°C, indicele de neutralizare 177,3 şi greutatea moleculară 316,3. Avem deci prezent acidul oleic ($C_{18}H_{34}O_2$).

Reziduul, de la extragerea cu eter, a fost supus apoi extracţiei cu apă caldă, cînd s-a obţinut un produs alb cristalizat, care, recristalizat din apă, apoi din alcool, are următoarele proprietăţi:

punctul de topire .....168,10°C
indicele de neutralizare.....170,00
greutatea moleculară 330

care corespund cu acelea ale acidului sativic $C_{18}H_{32}(OH)_4O_2$, cu punct de topire 173°C, indice de neutralizare 161,3 şi greutatea moleculară 384,3. Deci avem prezent *acidul linoleic* ($C_{18}H_{32}O_2$).

Lichidul apos de la prima filtrare (pentru separarea acizilor dioxi- şi tetraoxistearic) a fost tratat pentru cercetarea oxiacizilor solubili în apă (hexaoxiacizii). Nu s-a putut pune în evidenţă nici acidul linusic şi nici acidul izolinusic, ceea ce denotă lipsa *acidului linolenic.*

c. *Bromurarea.* 3 g acizi graşi lichizi, solviţi în eter, au fost bromuraţi la rece (−10 pînă la −15°C), cu 1 cm^2 brom în modul cunoscut (13), (14). În aceste condiţii şi după 2 ore de repaus la −15 pînă la −10°C, nu s-a format nici un precipitat de hexabromid (acid hexabromstearic); deci *lipseşte izomerul α al acidului linolenic.*

În soluţie, se găsesc derivaţii bromuraţi (α şi β) ai acidului linoleic, derivatul bromurat al acidului oleic şi eventual derivatul bromurat al izomerului β al acidului linolenic (acidul β hexabromstearic).

Acidul α-linoleic. Din soluţia de mai sus, s-a eliminat eterul şi excesul de brom cu ajutorul unui curent de aer uscat, iar reziduul s-a luat cu circa 30 cm^3 eter de petrol (punct de fierbere 30—50°C) şi s-a încălzit la refrigerent, ascendent, pînă la solvirea completă a reziduului.

După răcire s-a ţinut în amestec de ghiaţă cu sare la circa −10°C, cînd s-a depus un precipitat bogat care, după filtrare şi spălare cu eter de petrol răcit la −15°C, era un produs alb, cristalin. Cristalizat din eter de petrol, se obţin cristale albe, mătăsoase, cu următoarele proprietăţi:

punctul de topire .....114,0°C
indicele de neutralizare..... 98,8
greutatea moleculară mijlocie circa 568

care corespund cu acelea ale acidului tetrabromstearic ($C_{18}H_{32}Br_4O_2$) (punct de topire 115°C, indice de neutralizare 93,6, greutate moleculară 559,7); avem deci prezent acidul linoleic și anume, izomerul α al acestuia (insolubil în eterul de petrol la rece).

Acidul β-linolenic. Filtratul de mai sus, cu eterul de petrol, a fost evaporat la jumătate cu ajutorul unui curent de aer uscat și apoi a fost răcit la −15°C; nemaiavînd loc separarea de acid tetrabromstearic, eterul de petrol a fost îndepărtat complet și reziduul a fost supus debromurării timp de o oră și jumătate cu zinc în soluție alcoolică, acidulată cu acid clorhidric (15). S-a supus apoi saponificării, cu exces de KOH, pentru a distruge esterii formați, s-a descompus săpunul cu acid clorhidric și s-au extras apoi acizii grași cu ajutorul eterului în mod cunoscut.

Acizii grași, liberi de eter, au fost din nou bromurați ca mai sus, în soluție de eter la −15°C până la −10°C. Nu a avut loc nici de data aceasta separarea de produși bromurați (hexabromid), ceea ce indică de asemenea că *lipsește și izomerul β al acidului linolenic.*

Acidul β-linoleic. După eliminarea eterului din soluția de mai sus, reziduul a fost luat cu eter de petrol și încălzit pe baie de apă cu refrigerent ascendent, pînă la solvire completă, iar după răcire a fost lăsat timp de două ore, la −15°C pînă la −10°C. S-a depus un precipitat alb, din care după filtrare la rece și spălare cu eter de petrol răcit la −15°C, s-a obținut un produs alb care, cristalizat din eter de petrol, s-a prezentat sub formă de cristali albi cu punct de fuziune 113,4°C; este acidul tetrabromstearic și avem deci prezent în acizii grași lichizi, *acidul β-linoleic.*

Acidul oleic. Din filtratul de mai sus, s-a eliminat complet eterul de petrol; reziduul de data aceasta un lichid uleios, a fost din nou supus debromurării, saponificării și extragerii ca mai sus a acizilor grași. S-a obținut un produs uleios cu un indice de iod de 95,1 (indicele de iod al acidului oleic este de circa 90).

Supus elaidinizării (2), (3), (4), (5) se comportă ca și acidul oleic.

Oxidat cu permanganat de potasiu după K. Hazura (12), s-a obținut acidul dioxistearic, cu punctul de fuziune la 133°C.

Datele obținute indică prezența *acidului oleic.*

Indicele de iod ceva mai ridicat, arată că acidul oleic este impurificat cu acizi mai nesaturați (acidul linoleic).

CERCETĂRI CANTITATIVE

Separări cantitative prin bromurare.

a. *Acidul α-linoleic.* 4,0963 g acizi grași lichizi, obținuți prin metoda sărurilor de plumb în soluție alcoolică au fost bromurați în soluție eterică [1]) la circa −10°C, după metoda indicată mai sus (13−14). După o oră de repaus, se îndepărtează excesul de brom prin tratarea soluției eterice ca o soluție de tiosulfat de sodiu (în pîlnie de separare), se spală cu apă, se usucă

[1]) Cînd lipsește acidul linolenic (α sau β) bromurarea se poate face direct în eter de petrol. Avantajul bromurării în eter etilic constă în aceea că derivații bromurați ai acidului linoleic fiind solubili în eter etilic, excesul de brom se poate elibera prin spălare cu soluție de tiosulfat de sodiu.

pe sulfat de sodiu anhidru şi se aduce cantitativ în flaconul unde s-a făcut bromurarea. Se îndepărtează eterul cu ajutorul unui curent de aer uscat; reziduul se ia cu circa 40 cm^3 eter de petrol uscat (pe $CaCl_2$), se solvă pe baia de apă la refrigerent ascendent, iar după răcire se ţine două ore la —15°C pînă la — 10°C, pentru separarea derivatului tetrabromstearic şi anume, acidul α tetrabromstearic.

Se filtrează pe un creuzet filtrant cîntărit în prealabil; se spală de cîteva ori cu cîte puţin eter de petrol răcit la —15°C, se usucă timp de o jumătate oră la 60°C şi după răcire se cîntăreşte. În felul acesta s-au obţinut 3,0284 g acid α - tetrabromstearic (cu punct de topire 114°C) sau 73,93% acid α-tetrabromstearic, raportat la acizii graşi lichizi. La acesta corespunde 34,56 % acid α - linoleic.

b. *Acidul β - linoleic.* Soluţia de la filtrarea de mai sus, conţine derivaţii bromuraţi ai acidului β - linoleic şi ai acidului oleic.

Prin îndepărtarea eterului de petrol cu ajutorul unui curent de aer uscat, şi debromurarea reziduului, în condiţiile arătate mai înainte (cu zinc în soluţie alcoolică acidulată, încălzire, saponificare etc.) s-a obţinut un produs uleios care conţine acidul β - linoleic şi acidul oleic. Indicele său de iod este 108,36.

Acest produs a fost din nou bromurat în eter de petrol la rece (—10°C) şi, după două ore de repaus la această temperatură, s-au obţinut prin filtrare la rece şi spălare cu cîte puţin eter de petrol răcit la —10°C, apoi uscare la 60°C, 1,4653 g acid β - tetrabromstearic (cu punct de topire 114°C), ceea ce revine la 35,77 acid β - tetrabromstearic, sau 16,7 g % acid β - linoleic, raportat la cantitatea de acizi graşi lichizi, luaţi iniţial în lucru (4,0963 g).

Filtratul obţinut mai sus a fost supus evaporării (curent de aer uscat), pentru îndepărtarea eterului de petrol. Reziduul obţinut şi care trebuie să conţină derivatul bromurat al acidului oleic (acidul dibromstearic), a fost supus debromurării în condiţiile arătate, după care s-a obţinut 1,9768 g acid oleic, cu indicele de iod 95,9. Această valoare a indicelui de iod ceva mai ridicată decît aceea a acidului oleic (circa 90) arată că acidul oleic mai conţine şi urme de acid linoleic. Raportat la 100 g acizi graşi lichizi, avem 48,26% amestec de acid oleic şi linoleic.

Calculat din indicele de iod, al acestui amestec (95,9), cantitatea de acid linoleic ce se găseşte alături de acidul oleic este de 4,8 % acid. Prin urmare procentul de acid oleic în acizii graşi lichizi este de 48,26 —4,8 = 43,46 g %, iar procentul de acid β - linoleic va fi de 16,7 + 4,8 = 21,5 g %.

Aşadar acizii graşi lichizi, din uleiul de fructe de tei se compun din:

43,46 g% acid oleic,

56,06% acid linoleic { 34,56 g % acid α-linoleic, 21,5 g% acid β-linoleic.

Diferenţa pînă la 100, se datoreşte pierderilor inevitabile în timpul lucrului şi putem adăuga aceste pierderi, proporţional, la acizii lichizi, ceea ce înseamnă că avem:

43,67 g% acid oleic,

56,33 g% acid linoleic { 34,72 g% acid α-linoleic, 21,61 g% acid β-linoleic.

Calculată din indicele de iod intern al acizilor grași lichizi, care este de 139,2, compoziția acizilor grași lichizi este:

46,00 g % acid oleic,
54,00 g % acid linoleic.

Procentul mai scăzut în acid linoleic, se datorește și faptului că în timpul separării acizilor grași totali și apoi a acizilor grași lichizi, are loc o oxidare inevitabilă a acizilor grași, mai cu seamă a acidului linoleic, și cu aceasta o micșorare a indicelui de iod.

Dacă raportăm acum procentajul acizilor grași lichizi la acizii grași totali, unde acizii grași lichizi intră în proporție de 92,75 %, procentajul lor față de acizii grași totali revine la:

40,50 g % acid oleic,
32,21 g % acid α-linoleic,
20,04 g % acid β-linoleic.

Deci acizii grași totali au următoarea componență:

7,00 g % acizi grași saturați,
40,50 g % acid oleic,
32,21 g % acid α-linoleic,
20,04 g % acid β-linoleic.

Calculată cu ajutorul indicilor de iod și de rodan ai acizilor totali, componența lor este:

7,26 g % acizi grași saturați,
40,03 g % acid oleic,
52,66 g % acid linoleic.

Calculată cu ajutorul indicelui de rodan și indicelui de iod al uleiului, componența acizilor grași totali este următoarea:

7,25 g % acizi grași saturați,
39,97 g % acid oleic,
52,74 g % acid linoleic.

Să presupunem, totuși, că uleiul ar conține și acid linolenic, și să aplicăm ecuația iodo-rodanometrică, corespunzătoare acestui caz. Valoarea obținută pentru acidul linolenic este zero, iar pentru ceilalți acizi se obțin valorile de mai jos, care reprezintă componența în acizi grași a acizilor grași totali:

7,55 g % acizi grași saturați (determinați prin oxidarea uleiului cu MnO_4K),
39,70 g % acid oleic,
52,75 g % acid linoleic.

Raportat la ulei, unde acizii grași totali intră în proporția de 94,55 g%, procentajul acizilor grași este următorul:

6,64 g % acizi grași solizi,
38,40 g % acid oleic,
30,53 g % acid α-linoleic,
18,98 g % acid β-linoleic.

Ca urmare a acestor date, compoziţia uleiului de fructe de tei este:

6,64 g % acizi graşi solizi,
38,40 g % acid oleic,
30,53 g % acid α-linoleic,
18,98 g % acid β-linoleic,
4,36 g % glicerină (ca rest),
0,59 g % insaponifiabile.

CONCLUZII

Din cercetările făcute asupra uleiului de fructe de tei rezultă următoarele:

1) Fructele de tei pot constitui o sursă pentru extragerea de materii grase.

2) Uleiul de fructe de tei constituie o materie grasă de foarte bună calitate pentru alimentaţie.

3) De asemenea poate fi întrebuinţat în fabricarea firnisurilor, săpunurilor, uleiurilor sulfonate etc.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАСЕЛ ИЗ ЛИПОВЫХ ПЛОДОВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящем сообщении авторы изучают возможность использования липовых плодов в качестве источника жирных веществ. Было установлено, что при обработке липовых плодов, для извлечения из них масла растворителями, какими являются эфир, петролейный эфир, ацетон, тетрахлорид углерода, сернистый углерод и т. д., эти плоды дают масло в пропорции 11—12% по отношению к цельному плоду (сердцевины и кожи) и 27—29,8% по отношению к сердцевине, представляющей собою 43% цельного плода.

Масло, извлеченное легкой эссенцией, желто-золотистого цвета и весьма приятное на вкус, вследствие чего оно широко используется в пищевой промышленности и хорошо сохраняется в течение продолжительного времени.

Масло это может также быть использовано в лаковой, мыльной и сульфанило-масляной промышленности.

Масло было также исследовано в отношении стойкости характеризующих его свойств, а также для определения входящих в его состав жирных кислот.

RECHERCHES SUR L'HUILE EXTRAITE DES FRUITS DE TILLEUL

(RÉSUMÉ)

Dans ce travail, les auteurs étudient la possibilité d'utiliser les fruits de tilleul comme source de matières grasses. On a constaté, en effet, qu'en les traitant, en vue de l'extraction, par des solvants tels l'éther, l'éther de pétrole, l'acétone, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, etc.,

les fruits de tilleul donnent de l'huile en proportion de 11 à 12% pour le fruit tout entier (noyau et péricarpe) et de 27 à 29,8 % pour le noyau, qui représente, à lui seul, 43 % du fruit tout entier.

L'huile extraite à l'aide d'une essence légère a une couleur jaune-doré et un très bon goût, ce qui permet de l'utiliser avec succès dans l'alimentation ; elle peut être conservée longtemps sans s'altérer.

L'huile peut également être utilisée dans l'industrie, à la fabrication des vernis, des savons, des huiles sulfonées, etc.

Cette huile a également été étudiée au point de vue des constantes qui la caractérisent, ainsi qu'au point de vue des acides gras qui rentrent dans sa composition.

BIBLIOGRAFIE

1. W. Kreiss, Ch. Ztg., 1902, v. 26, p. 897 şi 1014.
2. A. Saizew, Jurn. Russk. fiz. him., 1910, v. 42, p. 1071.
3. S. Tomow, *Diss. techn. Hochschule.* München, 1914.
4. D. Holde u. K. Rietz, Ber., 1924, v. 57, p. 101.
5. G. Rankoff, Ber., 1929, v. 62, p. 2712; 1931, v. 64, p. 613.
6. F. Spitz u. A. Hönig, Ztschr. f. angew. Chem., 1891, v. 4, p. 1565.
7. O. Hehner u. W. Steinfels, Seifensiederztg., 1914, v. 41, p. 1251; 1915, v. 42, p. 721.
8. R. Benedikt u. R. Zsigmondy, Ch. Ztg., 1885, v. 9, p. 975.
9. E. Twitchell, Journ. Ind. engin. Chem., 1921, v. 13, p. 806.
10. S. H. Bertram, Ztschr. Unters. Lebensmittel, 1928, v. 55, p. 180.
11. D. Holde, Ber., 1924, v. 57, p. 101.
12. K. Hazura, Monatshefte, 1889, v. 10, p. 242.
13. A. Eibner u. Muggenthaler, Chem. Zentralbl., 1914, v. I, p. 567.
14. V. S. Kiselev, *Rukovodstvo po prakticeskim zaniatiam po tehnologhii plenkoobrazuiuşcih veşcestv.* Moscova-Leningrad, Goshimizdat, 1948.
15. E. Erdmann u. F. Bedford, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1909, v. 42, p. 1324 şi 1334.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 1—2, 1954

CONTRIBUŢII LA STUDIUL LECITINDEHIDRAZEI DIN FICATUL DE VITĂ

NOTA I

DE

E. FELSZEGHY şi A. EPERJESSY

Comunicare prezentată de academician R. RIPAN în şedinţa din 28 septembrie 1953

Oxidarea lipidelor în organismul animal este o problemă importantă a chimiei biologice. Grăsimile neutre fiind esterii acizilor graşi cu glicerina, problema oxidării grăsimilor se reduce, în esenţă, la problema oxidării acizilor graşi, mecanismul de oxidare a glicerinei fiind lămurit în cadrul metabolismului glucidic.

Cercetările cu acizi graşi marcaţi prin nuclee arilice grefate la catena acestora, începute de W. K n o o p în anul 1906 (1) [1]) şi continuate de numeroşi alţi cercetători, care au folosit în acest scop acizi graşi marcaţi cu izotopi ai carbonului, au dus la elucidarea principială a problemei, azi fiind în general admisă teoria oxidaţiei în poziţia β, emisă de W. K n o o p. După această teorie, acizii graşi sînt oxidaţi la β-cetoacizi, care apoi, prin ruperea moleculei, dau naştere la acid acetic şi un acid gras, cu catena mai scurtă cu doi atomi de carbon decît catena celui de la care s-a pornit. Astfel, prin oxidări repetate în poziţia β, molecula acidului gras se scindează în molecule de acid acetic (1) [2]) (2) [3]), a cărui oxidare încă incomplet elucidată, este apoi o problemă comună a metabolismului lipidic şi glucidic.

În ce priveşte mecanismul oxidării, azi este în general admis că ea este realizată printr-o dehidrogenare, cu formarea unui acid nesaturat în poziţia 2,3 (1) [4]), (2) [5]).

$$R-CH_2-CH_2-COOH \xrightarrow{-H_2} R-CH=CH-COOH.$$

acidul nesaturat, care a luat naştere, prin adiţie de apă se transformă într-un β-oxiacid; acesta, prin o nouă dehidrogenare, trece în β-cetoacidul corespunzător, care apoi, cu o moleculă de apă, se scindează într-un acid gras cu catenă mai scurtă şi în acid acetic.

---

[1]) p. 138.
[2]) p. 139—149.
[3]) p. 342—343.
[4]) p. 139—140.
[5]) p. 344.

Din cele arătate, rezultă că izolarea şi cercetarea sistemelor enzimatice care catalizează dehidrogenarea în poziţia 1,2 a acizilor graşi (şi eventual şi dehidrogenarea β-oxiacizilor) este de mare însemnătate în studiul biochimiei lipidelor. În literatură sînt descrise puţine dehidraze de tipul acesta, izolate de diferiţi autori din diferite ţesuturi (ţesut adipos, ficat, rinichi, pancreas (3)[1]). K. Lang (4) (5) şi E. Annau (6) au descoperit în ficat (independent unul de altul) o enzimă care dehidrogenează acizii graşi în prezenţa unui activator ce se găseşte tot în ficat.

Enzima care a fost izolată din ficatul şobolanilor de Lang (4), (5) dehidrogenează acizii graşi superiori saturaţi în prezenţa activatorului identitificat de acest autor ca fiind acidul adenilic din muşchi; enzima mai este activată şi de acidul inozinic şi de adenozină, dar nu de acidul adenilic din drojdie. Enzima al cărei pH optim este 8,00 este inhibată de acidul cianhidric şi de o concentraţie prea mare a substratului; florurile şi acidul monoiodacetic nu influenţează activitatea acestei enzime. Ea catalizează slab dehidrogenarea acizilor graşi nesaturaţi. Produsul de reacţie este un acid nesaturat: astfel, din acidul stearic s-a obţinut acid oleic, fără ca autorul să fi putut explica legătura dintre această desaturare la mijlocul moleculei, cu teoria oxidaţiei în poziţia β.

Apropiată în multe privinţe de această enzimă este enzima izolată de E. Annau (3), (6), (7), din ficatul de vită. Această enzimă desaturează lecitina în prezenţa unui activator extras de E. Annau tot din ficatul de vită şi izolat apoi în stare cristalizată de acest autor în colaborare cu noi, dovedindu-se că el este identic cu hipoxantina. Am mai constatat că acest sistem enzimatic este activat şi de xantină şi de acidul adenilic din muşchi şi că înafară de lecitina, el catalizează şi desaturarea acizilor graşi superiori, anume a acidului stearic şi a acidului palmitic, respectiv a sărurilor de sodiu ale acestora. Nu sînt desaturate acidul oleic şi oleatul de sodiu. Datele experimentale par a dovedi că acest sistem enzimatic nu este identic cu xantinoxidaza, dar este înrudit cu fermentul izolat din ficatul de şobolani, de K. Lang fără a putea decide dacă este identic cu acesta din urmă sau nu.

Prin lucrarea de faţă am căutat să contribuim la rezolvarea acestei probleme, în care scop a fost necesară izolarea în stare cît mai pură a apofermentului şi separarea lui netă de gama celorlalte fracţiuni de dehidraze conţinute în materia primă biogenă, precum şi de proteinele nespecifice. Am executat deci o serie de experienţe pentru a obţine apofermentul în stare de puritate înaintată.

În notele (7)[2]) şi (3)[3]) am dat următoarea reţetă pentru prepararea apofermentului:

750 g ficat de vită, proaspăt[4]), trecut prin maşina de tocat carne şi frecat bine cu nisip de cuarţ fin, se amestecă cu 2 litri soluţie de clorură de sodiu 0,9% (ser fiziologic), se încălzeşte pe baie de apă la 60°c şi se centrifughează. Soluţia, de culoare roşie obţinută, este parţial defecată prin saturare la 40% cu sulfat de amoniu şi separată prin centrifugare de proteinele precipitate. Prin o nouă adăugare de sulfat de amoniu, pînă la gradul de saturare de 50 %,

[1]) p. 9.
[2]) p. 61—62.
[3]) p. 15.
[4]) La această preparare se pretează numai un material sărac în grăsimi, de culoare roşie.

xantinoxidaza este îndepărtată din soluție, iar din soluția astfel curățită se precipită lecitindehidraza prin saturare la 60 % cu sulfat de amoniu. Precipitatul separat prin centrifugare, care conține lecitindehidraza, se redizolvă în 200 cm³ (1/10 din volumul inițial) soluție fiziologică de NaCl, răcită la 0°C.

Pentru a o curăți de proteinele nespecifice însoțitoare, această soluție este încălzită pe baia de apă la 58° C: se formează un precipitat care este îndepărtat prin centrifugare, iar soluția rămasă, de culoare roșiatic-gălbuie, fluorescentă, formează soluția de bază a apofermentului, pe care am încercat să o purificăm prin metodele descrise mai jos. Atît activitatea soluției de bază, cît și cea a extraselor purificate, obținute din aceasta din urmă a fost determinată prin metoda lui Thunberg, prin măsurarea vitezei de decolorare (în absența aerului) a albastrului de metilen, ce joacă rol de acceptor de hidrogen, trecînd într-un leucoderivat incolor.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

I. DETERMINAREA ACTIVITĂȚII PREPARATULUI ENZIMATIC

În recipientul aparatului Thunberg am introdus:

1 cm³ soluție de apoferment (notată prescurtat cu *E*)

1 cm³ dintr-o suspensie *M*/200 de lecitină în soluție neutră de tampon de fosfați (prescurtat *L*)

În tubul lateral am pus:

1 cm³ soluție de albastru de metilen 1:10000 (prescurtat *M*)

X micrograme activator în soluție apoasă, conținînd 100 micrograme la cm³.

După evacuarea aerului și după încălzire la 37° pe baia de apă, conținutul tubului lateral s-a turnat peste lichidul din eprubetă și s-a cronometrat timpul scurs de la momentul amestecării soluțiilor pînă la decolorarea completă a albastrului de metilen.

Prin experiențe de control executate paralel cu fiecare probă, s-a verificat faptul că donatorul de hidrogen este de fapt lecitina. În probele de control, lecitina a fost înlocuită printr-un volum egal de soluție tampon (*P*). În lipsa lecitinei, acest amestec nu poate fi decolorat în cazul cînd decolorarea probei a avut loc în urma reacției specifice de oxidoreducere dintre lecitină și albastrul de metilen, catalizată de lecitindehidrază. Deci, am considerat pozitive numai probele care s-au decolorat rapid și a căror probă de control a rămas neschimbată. Invers, decolorarea probei de control arată prezența donatorilor de hidrogen nespecifici: în acest caz, proba trebuie considerată negativă. Drept criteriu al purității preparatului și al activității specifice a enzimei s-a luat raportul dintre timpul de decolorare a probei și a probei de control.

II. METODE DE CURĂȚIRE A PREPARATULUI ENZIMATIC

Soluția de apoferment s-a preparat zilnic din material proaspăt, deoarece stabilitatea ei este mică: ținînd prepratul timp de cîteva ore la 0°C, activitatea lui scade apreciabil. Experiențele de purificare s-au făcut cu preparate ce arătau o activitate slabă, cu timpul de decolorare a probei de cca. 10 minute, în prezența unei cantități de 30—50 micrograme de activator (hipoxantină). Dăm rezultatul experiențelor prin care am urmărit să obținem preparate cu activitate mai bună.

1. *Precipitarea proteinelor nespecifice prin încălzire în soluţie acidă*

Soluţia de bază s-a acidulat cu acid acetic 10 % la pH = 4 şi s-a încălzit la 58° C. S-a format un precipitat, pe care le-am îndepărtat prin centrifugare. Soluţia clară, de culoare gălbuie, puternic fluorescentă, s-a neutralizat cu hidrat de sodiu. Activitatea acestui preparat este dată în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Nr. crt.	Activator (în micrograme)	Timpul de decolorare	
		al probei	al exp. de control
1	30	1′ 45″	18′
2	30	2′ 45″	− +++
3	30	3′ 45″	15′
4	30	8′ 10″	44′ ++
5	35	8′ 15″	30′ +++

Compoziţia probei: E = 1 cm³; M = 1 cm³; L = 1 cm³; activator = X micrograme;
Compoziţia probei de control: E = 1 cm³: M = 1 cm³; P = 1 cm³; activator = X micrograme,
Timpul de decolorare s-a măsurat în secunde; semnul + arată intensitatea culorii, iar semnul — înseamnă timp îndelungat.

2. *Precipitarea proteinelor în mediu acid, urmată de precipitarea fracţionată cu sulfat de amoniu*

Această metodă permite obţinerea enzimei într-un stadiu de puritate mai înaintat. În acest scop, soluţia, din care o parte a impurităţilor a fost îndepărtată prin precipitare cu acid acetic a fost saturată cu sulfat de amoniu mai întîi la 40 %, apoi pînă la 50%. Fracţiunea precipitată la un grad de saturare cuprins între 40 şi 50 %, care conţinea enzima s-a redizolvat într-o soluţie de NaCl 0,9 %. După cum se vede din datele arătate în tabloul nr.2, preparatele prezintă o activitate superioară celor precedente.

Tabloul nr. 2

Nr. crt.	Activator (în micrograme)	Timpul de decolorare	
		al probei	al exp. de control
1	50	30″	− +++
2	50	1′30″	10′ +++
3	50	40″	7′ ++
4	50	4′45″	18′ +++

Compoziţia şi modul de lucru sînt aceleaşi ca la tabloul nr. 1,

3. *Fixarea enzimei pe adsorbanţi*

Încercările făcute cu diferiţi adsorbanţi au arătat că enzima se fixează pe acidul palmitic şi pe palmitaţi, cu ajutorul cărora poate fi izolată din soluţie într-o stare de puritate înaintată. La 100 cm³ din soluţia de bază, am adăugat 0,5 g palmitat de sodiu, dizolvat în 15 cm³ apă caldă. Am încălzit soluţia la 30°C şi am agitat-o timp de 30′, apoi acidul palmitic l-am precipitat cu 10

cm³ soluție de clorură de calciu 1 N. Soluția a fost lăsată să stea o oră și apoi a fost filtrată. Enzima adsorbită pe precipitat a fost eluată cu 25 cm³ dintr-o soluție de clorură de sodiu 0,9 % la care am adăugat fosfat de sodiu secundar, pînă concentrația *M*/15. (În locul fosfatului de sodiu se poate adăuga și hidrat de amoniu la (pH=8). Activitatea extrasului enzimatic este dată în tabloul nr. 3. Aici compoziția și modul de lucru sînt aceleași ca la tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 3

Nr. crt.	Activator (în micrograme)	Timpul de decolorare	
		al probei	al exp. de control
1	30	3′25″	20′ ++
2	35	2′45″	30′ +++
3	35	1′30″	45′ ++

Compoziția și modul de lucru sînt aceleași ca la tabloul nr. 1.

Din tabloul nr. 4 rezultă că enzima se fixează practic cantitativ pe palmitat soluția rămasă după filtrarea acestuia fiind complet inactivă:

Tabloul nr. 4

Nr. crt.	Activator (în micrograme)	Timpul de decolorare	
		al probei	al. exp. de control
1	25	+++	+++
2	30	+++	+++

Compoziția și modul de lucru sînt aceleași ca la tabloul nr. 1.

Se ajunge la rezultat și mai bun dacă soluția obținută prin metoda precedentă se acidulează cu acid clorhidric la pH=4, precipitatul format se filtrează la trompă, iar filtratul se neutralizează cu hidrat de sodiu, sau hidrat de amoniu. Rezultatul este dat în tabloul nr. 5.

Tabloul nr. 5

Nr. crt.	Activator (în micrograme)	Timpul de decolorare	
		al probei	al exp. de control
1	35	1′20″	8′
2	25	1′50″	15′
2′ (după 8 ore)	30	3′30″	20′
3	35	3′40″	30′
4	30	1′25″	10′
5	30	1′25″	15′

Compoziția și modul de lucru sînt aceleași ca la tabloul nr. 1.

Soluția de apoferment bine purificată, își păstrează mai mult timp activitatea; astfel proba nr. 2 din tabloul nr. 5 după ce a fost ținută 8 ore la 0°C, a dat rezultatul arătat la nr. 2′ din același tablou.

4. *Dializa şi electrodializa*

După cum arată rezultatul experienţelor, procedeele de mai sus pot fi utilizate, pentru purificarea preparatului enzimatic; dar, în urma operaţiilor succesive, metoda de preparare devine din ce în ce mai complicată. O metodă mai simplă de purificare constă în dializa sau electrodializa soluţiei de bază. Enzima astfel purificată a arătat o activitate puternică (tabloul nr. 6).

Tabloul nr. 6

Nr. crt.	Activator (în micrograme)	Timpul de decolorare	
		al probei	al exp. de control
1	25	20″	5′ ++
2	50	55″	45′ ++
3	75	40″	45′ ++

Compoziţia şi modul de lucru sînt aceleaşi ca la tabloul nr. 1.

5. *Spălarea cu acetonă*

Această metodă a dat de asemenea rezultate bune. După ce ţesutul de ficat a fost tocat, s-a tratat cu acetonă, s-a filtrat la vid, apoi s-a extras cu soluţie fiziologică de NaCl la 59°C, iar din soluţia rezultată proteinele şi enzima s-au precipitat prin saturare fracţionată cu sulfat de amoniu. Enzima a fost prezentă în fracţiunea care s-a separat la un grad de saturare cuprins între 50 şi 60 %. Activitatea ei este prezentată în tabloul nr 7.

Tabloul nr. 7

Nr. crt.	Activator (în micrograme)	Timpul de decolorare	
		al probei	al exp. de control
1	50	20″	4′ ++
2	30	20″	3′ ++
3	30	25″	15′ +++

Compoziţia şi modul de lucru sînt aceleaşi ca la tabloul nr. 1.

În experienţele noastre am acidulat, în repetate rînduri, soluţia de enzimă pînă la pH=4 sau chiar 2,5 fără ca acest tratament să fi avut ca rezultat distrugerea acesteia. Enzima are totuşi un optimum de activitate la pH= 7,65-8, destul de apropiat de pH-ul optim al enzimei lui Lang. În mediu acid, activitatea enzimei nepurificată este slabă, dar extrasele bine purificate arată o activitate bună la pH=6,5 (tabloul nr. 8.)

Tabloul nr. 8

Nr. crt.	pH	Activator (în micrograme)	Timpul de decolorare	
			al probei	al exp. de control
1	7,65	35	55″	15′++
2	7,00	35	2′15″	15′+++
3	6,50	35	1′25″	15′++

Compoziţia şi modul de lucru sînt aceleaşi ca la tabloul nr. 1

Alte experienţe arată că în stare uscată, enzima se păstrează destul de bine, în materialul biologic din care se prepară. Ficatul proaspăt tocat a fost deshidratat cu acetonă şi apoi uscat în vid. Din 10 g de materie uscată şi pulverizată, enzima s-a extras cu 200 cm^3 soluţie fiziologică de NaCl, răcită la 0°C. Soluţia a fost saturată fracţionat cu sulfat de amoniu, iar precipitatul obţinut între gradele de saturare la 50—60% a fost redizolvat într-o soluţie neutră de tampon de fosfaţi (tabloul nr. 9).

Tabloul nr. 9

Nr. crt.	Activator (în micrograme)	Timpul de decolorare	
		al probei	al exp. de control
1	30	1′25″	4′
2	20	7′	30′ +++
3	20	30″	6′ +++

Compoziţia şi modul de lucru sînt aceleaşi ca la tabloul nr. 1

Toate metodele de purificare a enzimei, descrise mai sus, dau soluţii enzimatice mai curate decît soluţia de bază de la care s-a pornit. Aceasta o dovedeşte nu numai creşterea relativă a timpului de decolorare a experienţei de control, ci şi faptul că recolorarea leucoderivatului, observată frecvent la preparate insuficient purificate, lipseşte aproape complet. Sperăm că alături de experienţele care urmăresc lămurirea problemei activatorului, şi despre care vom relata într-o altă lucrare, experienţele descrise înseamnă un pas înainte spre cunoaşterea acestui sistem enzimatic.

Laboratorul de chimie medicală al Facultăţii de medicină din Cluj-Tg. Mureş.

К ИССЛЕДОВАНИЮ ЛЕЦИТИНДЕГИДРАЗЫ ПЕЧЕНИ РОГАТОГО СКОТА

СООБЩЕНИЕ I

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Способ приготовления обнаруженного Анно энзима, катализирующего дегидрогенизацию лецитина, был опубликован в Hoppe Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie т. 277, стр. 58—65.

Полученный этим путем основной раствор энзима может быть очищен следующими методами.

1. Удалением неспецифических альбуминов путем осаждения уксусной кислотой.

2. Путем осаждения белков в кислом растворе, за которым следуют фракционированные осаждения сульфатом аммония.

3. Путем адсорбции энзима пальмитатами и элюции физиологическим раствором NaCl, содержащим вторичный фосфат натрия мол/15.

4. Путем диализа и электродиализа.

5. Путем промывания ацетоном.

Энзим может быть получен и из печени, обработанной ацетоном и обезвоженной полностью в эксикаторе.

Энзим достаточно устойчив по отношению к кислотам, но наиболее активен при pH 7.65—8.

Хорошо очищенный энзим может быть сохранен в течение нескольких часов.

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DE LA LÉCITHINE-DÉHYDRASE DU FOIE DE BOVIDÉ

Note I

(RÉSUMÉ)

La préparation de l'enzyme découverte par A n n a u, enzyme qui catalyse la déhydrogénation de la lécithine, a été publiée dans *Hoppe Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie*, vol. 277, pp. 58—65.

La solution fondamentale de l'enzyme, obtenue par cette voie, peut être purifiée par les méthodes suivantes.

1. Elimination des albumines non spécifiques par précipitation à l'acide acétique.

2. Précipitation des protéines dans une solution acide, suivie de précipitations fractionnées au sulfate d'ammonium.

3. Adsorption de l'enzyme aux palmitates et élution par solution physiologique de NaCl, contenant du phosphate de sodium secondaire Mol/15.

4. Dialyse et électrolyse.

5. Lavage à l'acétone.

On peut également obtenir l'enzyme à partir du foie traité à l'acétone et complètement déshydraté à l'exsiccateur.

L'enzyme est suffisamment résistante à l'égard des acides, mais atteint un point optime d'activité autour d'un pH allant de 7,65 à 8.

Convenablement purifiée, l'enzyme peut être conservée plusieurs heures durant.

BIBLIOGRAFIE

1. A. V. P a l l a d i n, *Manual de chimie biologică*. Ed. de Stat, Bucureşti, 1949.
2. B. I. Z b a r s k i i I. G. I v a n o v, *Biologhiceskaia himia*. Medghiz, Moscova, 1951.
3. Ö. F e l s z e g h y, *A lecithinnek és a zsirsavaknak biológiai delhydratiója*. Cluj, 1943.
4. K. L a n g, H. S. Zeitschr. f. phys. Chemie, 1940, vol. 261, p. 240.
5. K. L a n g u. H. M a y e r, H. S. Zeitschr. f. phys. Chemie, 1940, vol. 261, p. 249; vol. 262, p. 120—123.
6. E. A n n a u, *Enzimologia*. 1940, vol. 9, p. 150.
7. E. A n n a u, A. E p e r j e s s y u. E. F e l s z e g h y, H. S. Zeitschr. f. phys. Chemie 1942, vol. 277, p. 58—65.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 1-2, 1954

CONTRIBUŢII LA STUDIUL LECITINDEHIDRAZEI DIN FICATUL DE VITĂ

NOTA II

DE

E. FELSZEGHY, A. EPERJESSY şi A. KISS

Comunicare prezentată de academician R. RIPAN în şedinţa din 6 iulie 1953

Într-o Notă anterioară (1) am descris experienţele prin care am urmărit obţinerea preparatelor pure ale lecitindehidrazei, descoperită în ficatul de vită de E. Annau (2), (3), (4). Am arătat că activatorul acestui ferment este hipoxantina, dar el mai este activat şi de xantină şi de acidul adenilic din muşchi. În această lucrare dăm rezultatul experienţelor prin care am cercetat prezenţa în splină şi în pancreas a acestui ferment şi activarea lui de către substanţe înrudite cu activatorii sus menţionaţi, anume de către acidul inozinic şi adenozină. Aceste experienţe au avut ca scop de a contribui la diferenţierea lecitindehidrazei de alţi fermenţi similari, în special de dehidraza acizilor graşi descoperită de K. Lang (5), (6) în ficatul de şobolani şi faţă de dehidraza acizilor graşi descoperită de N. Berend şi H. Tangl în pancreas (7), (8).

PARTEA EXPERIMENTALĂ

I. CONŢINUTUL ÎN LECITINDEHIDRAZĂ AL SPLINEI ŞI AL PANCREASULUI

1. *Splina.* Extrasul enzimatic din splină a fost preparat la fel ca cel obţinut din ficat, după metoda descrisă în lucrarea lui Felszeghy E. şi Eperjessy A. (1). Am obţinut preparate active în mai multe cazuri. Este de remarcat că aici lecitindehidraza se găseşte în fracţiunea proteică ce precipită între limitele de saturaţie cu sulfat de amoniu, cuprinse între 40 şi 50%. Activitatea fermentului s-a cercetat prin metoda lui Thunberg, descrisă în (1), care constă în măsurarea timpului necesar pentru decolorarea unei cantităţi determinate de albastru de metilen, care are rolul de acceptor al hidrogenului scindat de pe acizii graşi de către ferment. Paralel se execută o experienţă de control din care lipseşte donatorul specific de hidrogen (lecitina). Raportul dintre timpul de decolorare a probei şi timpul de decolorare a experienţei de control, arată puritatea preparatului. Rezultatul experienţelor este dat în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Nr. crt.	Activator (hipoxantină) în micrograme	Timpul de decolorare	
		al probei	al exp. de control
1	75	40"	12' +++
2	50	50"	15' +++
3	50	1'50"	9' +++
4	60	1'40"	9' ++

Compoziţia probei:

— Extras enzimatic (prescurtat E) = 1 cm³.

— Soluţie de albastru de metilen 1 : 10000 (prescurtat M) = 1 cm³.

— Substrat: suspensie $M/200$ de lecitină în soluţie tampon de fosfaţi, neutră (prescurtat L) = 1 cm³.

— Activator în cantitate variabilă (X micrograme)

Compoziţia experienţei de control: $E = 10$ cm³; $M = 1$ cm³; Activator = X micrograme; substratul este înlocuit printr-o soluţie tampon neutră de fosfaţi (prescurtat P) = 1 cm³.

2. *Pancreasul.* Experienţele executate cu extrasul de pancreas şi cu diferite fracţiuni precipitate din acesta, prin saturare fracţionată cu sulfat de amoniu sînt arătate în tabloul nr. 2.

Tabloul nr. 2

Nr. crt.	Preparatul cu care s-a făcut experienţa	Activator în micrograme	Timpul de decolorare			
			al probei		al experienţei de control	
1	Extras la 59°C	Hipoxantină 20	—	+++	—	+++
2	» » »	» 30	—	+++	—	+++
3	» » »	» 40	—	+++	—	+++
4	Fracţ. la saturare 50% cu sulfat de amoniu	» 20	8'		8'	
5	Fracţiunea 50% ..	» 20	8'45"		11'	
6	» 50% ..	» 30	6'50"		6'	
7	» 50% ..	» 40	8'45"		11'30'	
8	» 60% ..	» 20	—	+++	—	+++
9	» 60% ..	» 30	—	+++	—	+++
10	» 60% ..	» 40	—	+++	—	+++
11	» 50% ..	Acid adenilic 80	8'45"		5'30"	
12	» 50% ..	» 100	8'		10'	
13	» 50 % ..	» 120	7'15"		11'	

Compoziţia şi modul de lucru sînt aceleaşi ca la tabloul nr. 1,

Din aceste date rezultă că extrasul de pancreas nu conţine lecitindehidrază. Acest fapt este important deoarece N. Berend şi H. Tangl (7), (8) au descoperit în pancreas o dehidrază care desaturează acizii graşi. Experienţele de faţă par a dovedi că dehidraza din pancreas nu este identică cu cea din ficat.

II. ACTIVAREA LECITINDEHIDRAZEI DE CĂTRE ACIDUL INOZINIC ŞI ADENOZINĂ

1. *Acidul inozinic.* Acidul inozinic folosit în experienţele noastre a fost preparat din acidul nucleinic din drojdie. În experienţe am folosit sarea lui de bariu în soluţie tampon. Cantitatea utilizată a fost egală, într-o serie de experienţe, cu cantitatea de hipoxantină ce a arătat activitatea optimă în probele precedente, adică 20—30 micrograme. Într-o altă serie, ea a fost echimoleculară cu acestea din urmă (72, respectiv 108 micrograme). Experienţele le-am făcut cu preparate enzimatice active în prezenţa activatorului de hipoxantină. Rezultatul lor este dat în tabloul nr. 3.

Tabloul nr. 3

Nr. crt.	Activator Acid inozinic în micrograme	Timpul de decolorare	
		al probei	al experienţei de control
1	30	— +++	— +++
2	50	— +++	— +++
3	50	27'	60' +++
4	72	11'	21' +++
5	100	7'30"	60' +++
6	108	7,45"	21' +++

Compoziţia este aceeaşi ca la tabloul nr. 1, însă activatorul este acidul inozinic

Cu activator, de hipoxantină, timpul de decolorare fiind în medie un minut, rezultă că acţiunea acidului inozinic este de circa 10 ori mai slabă decît a hipoxantinei.

2. *Adenozina.* Tabloul nr. 4 cuprinde rezultatul experienţelor cu adenozina, ca activator. Ca termen de comparaţie dăm şi experienţele executate cu acelaşi preparat, avînd ca activator cantităţi echimoleculare de hipoxantină sau acid adenilic.

Tabloul nr. 4

Nr.crt.	Activatorul		Timpul de decolorare	
	Denumirea	Micrograme	al probei	al experienţei de control
1	Adenozină	100	7'45"	24' +++
1'	Acid adenilic	125	45"	24'
2	Adenozină	100	8'50"	— +++
2'	Hipoxantină	50	45"	— +++
3	Adenozină	60	15'	36' ++

Compoziţia este aceeaşi ca la tabloul nr. 1, dar cu activatori diferiţi.

Rezultă că şi adenozina este aproximativ de 10 ori mai puţin activă decît hipoxantina, sau acidul adenilic, luaţi în cantităţi echimoleculare.

3. *Experienţe cu acid ascorbic.* Dat fiind că acidul ascorbic intervine în procesele de oxidaţie celulară, am cercetat şi acţiunea acestuia asupra lecitindehidrazei. Datele cuprinse în tabloul nr. 5 dovedesc că acidul ascorbic nu

activează lecitindehidraza, iar în prezenţa hipoxantinei nu intensifică, respectiv nici nu inhibă activarea enzimei de către aceasta.

Tabloul nr. 5

Nr. crt.	Activatorul		Timpul de decolorare	
	Denumirea	Micrograme	al probei	al experienţei de control
1	Hipoxantină	75	1'	10' +
2	Hipoxantină + .. Acid ascorbic	75 / 20	1'	10' +
3	Acid ascorbic....	20	− +++	− +++

Compoziţia este aceeaşi ca la tabloul nr. 1, dar cu activatori diferiţi.

Drept rezultat al experienţelor noastre conchidem că lecitindehidraza din ficat nu este identică cu dehidraza izolată de N. Berend şi H. Tangl din pancreas.

Faptul că lecitindehidraza — deşi în măsură mai slabă — este activată de acidul inozinic şi de adenozină, dovedeşte că ea este înrudită cu dehidraza acizilor graşi descoperită de K. Lang în ficatul de şobolani. În ceea ce priveşte mecanismul de activare al enzimei de către acidul inozinic şi adenozină, el ar putea fi explicat prin două ipoteze:

a) În ficat există mai multe fracţiuni de enzime asemănătoare, activată fiecare de alta din aceste substanţe înrudite, fracţiuni a căror separare perfectă este dificilă;

b) Acidul inozinic prin hidroliză, iar adenozina prin hidroliză şi dezaminare, dau hipoxantină, acţiunea de activare a enzimei fiind exercitată de aceasta. În prezent, nu avem date suficiente pentru a putea decide care dintre aceste două ipoteze este cea justă.

Laboratorul de chimie medicală al Facultăţii de medicină din Cluj - Tg. Mureş

К ИССЛЕДОВАНИЮ ЛЕЦИТИНДЕГИДРАЗЫ ПЕЧЕНИ РОГАТОГО СКОТА

Сообщение II

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Лецитиндегидраза, обнаруженная Анно в печени рогатого скота, была выявлена и в вытяжке селезенки рогатого скота, но установить ее присутствие в вытяжке ткани поджелудочной железы не удалось, что указывает на то, что лецитиндегидраза не тождественна дегидразе жирных кислот, выделенных из поджелудочной железы Берендом и Танглем.

Сродство лецитиндегидразы с дегидразой жирных кислот, выделенных из печени крысы К. Лэнгом, лишний раз подтверждается тем, что лецитиндегидраза, хотя и слабо, но активируется инозиновой кислотой и аденозином. Аскорбиновая кислота не активирует энзим и не влияет на его действие при наличии других активирующих факторов.

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DE LA LÉCITHINE-DÉHYDRASE DU FOIE DE BOVIDÉ

Note

(RÉSUMÉ)

La lécithine-déhydrase découverte par Annau dans le foie de bovidé a été identifiée dans l'extrait de rate aussi. Elle n'a cependant pas été trouvée dans l'extrait de tissu de pancréas, ce qui dénote qu'elle n'est pas identique à la déhydrase d'acides gras, extraite du pancréas par Berend et Tangl.

Une nouvelle preuve à l'appui de la parenté entre la lécithine-déhydrase et la déhydrase des acides gras, extraite par K. Lang du foie du rat, est donnée par le fait que la première est — bien qu'en une plus faible mesure — activée par l'acide inosinique et l'adénosine. L'acide ascorbique n'active pas l'enzyme et n'influence pas son activité en présence d'autres activants.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Felszeghy şi A. Eperjessy, Acest volum, p. 103.
2. E. Annau, *Enzimologia*, 1940, vol. 9, p. 150.
3. E. Annau, A. Eperjessy, E. Felszeghy, Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physiol. Chemie, 1942, vol. 277, p. 58—65.
4. Ö. Felszeghy, *A lecithinnek és a szirsavaknak biológiai dehydratiója*. Disertaţie, Cluj, 1943.
5. K. Lang. Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physiol. Chemie, 1940, vol. 261, p. 240.
6. K. Lang u. H. Mayer, Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physiol. Chemie, 1940, vol. 261, p. 249; vol. 262, p. 120—123.
7. N. Berend, Biochem. Zeitschr., 1933, vol. 260, p. 490; 1932, vol. 252, p. 366; 1952, vol. 246, p. 117; 1931, vol. 241, p. 87.
8. H. Tangl u. N. Berend, Biochem Zeitschr., 1930, vol. 220, p. 234; 1931, vol. 232, p. 180.

ABONAMENTELE SE FAC LA OFICIILE POŞTALE
PRIN FACTORII POŞTALI ŞI DIFUZORII VOLUNTARI
DIN INTREPRINDERI ŞI INSTITUŢII

1948

1038

F 147
KAT

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

3

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

Institut. de Documentare Tehnică
BUCUREŞTI
OBMEH - ОБМЕН
VYMĚNA - WYMIANA
TAUSCH - ОБМЕНА

3-4

ANUL II

IULIE — DECEMBRIE 1954

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE

3-4

ANUL II

IULIE – DECEMBRIE 1954

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

COMITETUL DE REDACȚIE

ACADEMICIAN G. SPACU, redactor responsabil; ACADEMICIAN R. CERNĂTESCU; C. D. NENIȚESCU, membru corespondent al Academiei R.P.R.; ACADEMICIAN I. MURGULESCU; C. N. IONESCU, membru corespondent al Academiei R.P.R.; ACADEMICIAN RALUCA RIPAN.

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE

Tomul II, nr. 3—4 Iulie-decembrie 1954

SUMAR

Pag.

V. ARMEANU, A. IANU, ILEANA POPOVICI-ALBESCU şi A. STECLACI, Obţinerea de substanţe indicatoare de temperatură (termoindicatori) . 123

C. V. GHEORGHIU şi MAGDA ALEXA-PETROVANU, Formazane. III. Determinarea puterii de germinare a seminţelor cu ajutorul sărurilor de tetrazoliu 131

M. DIMA, EL. DIACONESCU, A. CARPOV şi E. ŞERBAN, Prepararea permutiţilor anorganici din materii prime indigene 139

M. DIMA, Cîteva date asupra compoziţiei benzinei obţinute la cracarea uleiului de parafină, cu ajutorul clorurii de aluminiu în stare născîndă 157

I. V. NICOLESCU şi ALEXE POPESCU, Dehidroconversia catalitică a petrolului lampant 171

G. SPACU şi TH. I. PIRTEA, O nouă metodă pentru separarea şi dozarea gravimetrică a zincului 183

C. N. IONESCU, I. SELMICIU, V. NICULESCU, T. GOSTEA şi O. LEOVEANU, Prepararea 4-oxicumarinei 191

C. N. IONESCU, I. SELMICIU, V. NICULESCU, T. GOSTEA şi O. LEOVEANU, Otravă contra rozătoarelor derivînd de la 4-oxicumarină . . 195

C. N. IONESCU, I. SELMICIU, V. NICULESCU, V. MUREŞANU, ST. ILIE şi N. AVRAM, Prepararea 2-etoxi-benzamidei 199

C. N. IONESCU, V. NICULESCU, NICULINA AVRAM şi STELLA ILIE, Produse anticoagulante de sinteză. Prepararea 2-fenil-indandionei-1,3 201

C. N. IONESCU, A. GEORGESCU, I. SELMICIU, V. NICULESCU, A. DEMETRESCU, T. GOSTEA şi O. LEOVEANU, Substanţe anticoagulante sintetice 205

C. N. IONESCU, A. ICHIM şi S. ZINGHER, Alicina, fitoncidul din *Allium sativum* 213

I. TĂNĂSESCU, A. SILBERG, V. FĂRCĂŞAN, M. IONESCU şi M. TERDIC, Despre sterine. VI. Acţiunea acidului iodhidric asupra colesterinei şi acizilor biliari. (Încercări de obţinere a unor hidrocarburi cancerigene, de tip sterinic) 223

DIMITRIE A. ISĂCESCU, VICTORIA URSU şi N. GOLDENBERG, Produse ce se obţin din furfurol şi derivaţii săi. I. Studii asupra răşinii furfurol-fenolice. Sinteza răşinii furfurol-fenolice 235

AUGUSTIN POP, Contribuţii la chimia analitică a bismutului. O reacţie calitativă şi o nouă metodă gravimetrică pentru determinarea bismutului 245

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

ÉTUDES ET RECHERCHES DE CHIMIE

Tome II, nos 3—4 Juillet-décembre 1954

SOMMAIRE

Page

V. ARMEANU, A. IANU, ILEANA POPOVICI-ALBESCU et A. STECLACI, Obtention de substances indicatrices de la température 123

C. V. GHEORGHIU et MAGDA ALEXA-PETROVANU, Formazans. III. Détermination du pouvoir de germination des semences à l'aide des sels de tétrazolium 131

M. DIMA, EL. DIACONESCU, A. CARPOV et E. ŞERBAN, Préparation des permutites anorganiques à partir de matières premières indigènes . 139

M. DIMA, Quelques données concernant la composition de la benzine obtenue du cracking de l'huile de paraffine à l'aide du chlorure d'aluminium à l'état natif 157

I. V. NICOLESCU et ALEXE POPESCU, La déhydroconversion catalytique du pétrole lampant 171

G. SPACU et TH. I. PIRTEA, Une nouvelle méthode de séparation et de dosage gravimétrique du zinc 183

C. N. IONESCU, I. SELMICIU, V. NICULESCU, T. GOSTEA et O. LEOVEANU, Préparation de la 4-oxycumarine 191

C. N. IONESCU, I. SELMICIU, V. NICULESCU, T. GOSTEA et O. LEOVEANU, Un toxique à base de 4-oxycumarine contre les rongeurs . . 195

C. N. IONESCU, I. SELMICIU, V. NICULESCU, V. MUREŞANU, ST. ILIE et N. AVRAM, Préparation de la 2-étoxy-benzamide 199

C. N. IONESCU, V. NICULESCU, NICULINA AVRAM, et STELLA ILIE, Produits anticoagulants de synthèse. Préparation de la 2-phényl-indandione-1,3 201

C. N. IONESCU, A. GEORGESCU, I. SELMICIU, V. NICULESCU, A. DEMETRESCU, T. GOSTEA et O. LEOVEANU, Substances anticoagulantes synthétiques 205

C. N. IONESCU, A. ICHIM et S. ZINGHER, L'allicine, un phytoncide à base d'*Allium sativum* 213

I. TĂNĂSESCU, A. SILBERG, V. FĂRCĂŞAN, M. IONESCU et M. TERDIC, Sur les stérines. VI. L'action de l'acide iodhydrique sur la cholestérine et sur les acides biliaires. (Essais d'obtenir certains hydrocarbures cancérigènes de type stérinique) 223

DIMITRIE A. ISĂCESCU, VICTORIA URSU et N. GOLDENBERG, Produits à base de furfurol et de ses dérivés. I. Études sur la résine furfurol-phénolique. Synthèse de la résine furfurol-phénolique 235

AUGUSTIN POP, Contributions à la chimie analytique du bismuth. Une réaction qualitative et une nouvelle méthode gravimétrique pour le dosage du bismuth 245

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE POPULAIRE ROUMAINE

АКАДЕМИЯ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

ТРУДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ

Том II, № 3—4 Июль-декабрь 1954

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

В. АРМЯНУ, А. ЯНУ, И. ПОПОВИЧ-АЛБЕСКУ и А. СТЕКЛАЧ, Получение термоиндикаторных веществ 123

К. В. ГЕОРГИУ и М. АЛЕКСА-ПЕТРОВАНУ, Формазаны. III. Определение способности прорастания семян при помощи тетразоловых солей 131

М. ДИМА, Е. ДИАКОНЕСКУ, А. КАРПОВ и С. ШЕРБАН, Изготовление неорганических пермутитов из отечественного сырья.. 139

М. ДИМА, Несколько данных о составе бензина, полученного при крекинге парафинового масла при помощи хлористого алюминия в момент его выделения 157

И. В. НИКОЛЕСКУ и А. ПОПЕСКУ, Каталитическая дегидроконверсия керосина 171

Г. СПАКУ и Т. И. ПИРТЯ, Новый метод отделения и гравиметрического определения цинка 183

К. Н. ИОНЕСКУ, И. СЕЛМИЧИУ, В. НИКУЛЕСКУ, Т. ГОСТЯ и О. ЛЕОВЯНУ, Изготовление 4-оксикумарина 191

К. Н. ИОНЕСКУ, И. СЕЛМИЧИУ, В. НИКУЛЕСКУ, Т. ГОСТЯ и О. ЛЕОВЯНУ, Яд для уничтожения грызунов на основе 4-оксикумарина 195

К. Н. ИОНЕСКУ, И. СЕЛМИЧИУ, В. НИКУЛЕСКУ, В. МУРЕШАНУ, Ш. ИЛИЕ и Н. АВРАМ, Изготовление 2-этоксибензамида 199

К. Н. ИОНЕСКУ, В. НИКУЛЕСКУ, Н. АВРАМ и С. ИЛИЕ, Антикоагуляционные синтетические вещества. Приготовление 2-фенилиндандион-1,3 201

К. Н. ИОНЕСКУ, А. ДЖОРДЖЕСКУ, И. СЕЛМИЧИУ, В. НИКУЛЕСКУ, А. ДЕМЕТРЕСКУ, Г. ГОСТЯ и О. ЛЕОВЯНУ, Синтетические антикоагуляционные вещества 205

К. Н. ИОНЕСКУ, А. ИКИМ и С. ЗИНГЕР, Аллицин—фитонцид, содержащийся в *Allium sativum* 213

И. ТЭНЭСЕСКУ, А. ЗИЛЬБЕРГ, В. ФЭРКЭШАНУ, М. ИОНЕСКУ и М. ТЕРДИК, О стеринах. VI. Действие иодистоводородной кислоты на холестерин и желчные кислоты. Опыт получения некоторых канцерогенных углеводородов стеринового типа.... 223

Д. А. ИСЭЧЕСКУ, В. УРСУ и Н. ГОЛЬДЕНБЕРГ, Вещества, приготовленные из фурфурола и его производных. I. Исследование фурфуролфеноловой смолы и ее синтез..... 235

П. АУГУСТИН, К аналитической химии висмута. Качественная реакция и новый гравиметрический метод для определения висмута 245

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 3—4, 1954

OBŢINEREA DE SUBSTANŢE INDICATOARE DE TEMPERATURĂ (TERMOINDICATORI)

DE

V. ARMEANU, A. IANU, ILEANA POPOVICI-ALBESCU şi A. STECLACI

Comunicare prezentată în şedinţa din 20 Ianuarie 1954

Prin substanţe indicatoare de temperatură se înţeleg acele substanţe ale căror pelicule au proprietatea de a-şi schimba culoarea prin încălzire la anumită temperatură.

Aceste substanţe se împart în două categorii: reversibile şi ireversibile. Substanţele reversibile se caracterizează prin revenirea la culoarea iniţială, după răcirea obiectului. Domeniul lor de aplicare în practică trece rar de 100° C. Au o aplicare mai restrînsă, fiindcă nu permit cunoaşterea temperaturii în timpul lucrului a pieselor greu accesibile (arătînd temperatura numai după demontare sau după oprirea maşinii), iar acolo unde se cer indicaţii permanente, vopseaua cu timpul se murdăreşte, sau suferă acţiunea agenţilor atmosferici, astfel că indicaţiile nu se mai pot observa, sau nu mai sînt sigure.

Substanţele ireversibile funcţionează ca termometre de maximă, arătînd temperatura cea mai ridicată atinsă de obiect, în timpul lucrului. Aceste substanţe suferă transformări chimice permanente şi rapide, datorită descompunerilor ce au loc; astfel hidroxizii, carbonaţii, carbonaţii bazici, nitraţii etc. trec în oxizii metalelor respective, care au alte culori decît substanţele iniţiale.

Se pot utiliza drept termoindicatori ireversibili şi amestecuri de substanţe organice cu anorganice, sau numai anorganice, care reacţionează între ele la anumită temperatură. Unele care au transformări diferite, succesive, îşi pot schimba culoarea de mai multe ori în timpul încălzirii.

Temperatura de viraj este în funcţie de viteza de încălzire: la ridicarea lentă a temperaturii, virajul are loc la temperatură mai joasă (adică după un timp mai lung).

Invers, la încălzire rapidă virajul are loc la temperatură mai ridicată.

Substanţele termoindicatoare se pot folosi sub formă de creioane sau de vopsele lichide. Creioanele sînt formate din substanţa activă înglobată în mase uşor fuzibile, de exemplu parafina. Vopselele conţin substanţa activă în pulbere fină amestecată cu schellack, răşini fenolice etc., de asemenea fin pulverizate. La utilizare se adaugă un solvent potrivit (alcool, benzen etc.), apoi se poate vopsi cu pensula sau prin pulverizare sub presiune.

Din punct de vedere tehnico-economic, substanţele termoindicatoare au o însemnătate mare, servind drept semnalizatori pentru controlul proceselor chimice (care au loc cu dezvoltare sau absorbţie de căldură), indicînd temperaturile care nu

pot fi depășite, deoarece ar putea provoca accidente, sau deteriorări ale produsului i fabricat, ori ale instalațiilor.

În întrecerea socialistă a micșorării prețului de cost, termoindicatorii servesc la controlul pierderilor de căldură prin radiație. Apoi au însemnătate în studiile și cercetările asupra transmiterii căldurii. Domeniile de utilizare sînt numeroase; astfel servesc la:

— indicarea repartiției temperaturilor în cuptoare (pentru produse alimentare, uscătorii etc.), controlul temperaturii formelor din fier, în care se toarnă și se suflă sticla, sau se toarnă metalele și aliajele ușor fuzibile, mai ales la forme cu suprafețe mari; de asemenea și la formele în care se presează masele plastice;

— controlul temperaturii operațiilor prelucrării la cald (presare, ștanțare, găurire etc.);

— controlul temperaturii sculelor utilizate la prelucrări mecanice ale metalelor dure (cuțite de strung, burghie, raboteuse, ștanțe, freze, laminoare etc.);

— indicarea temperaturii frînelor, ambreiajelor, lagărelor și în general a pieselor supuse frecărilor;

— indicarea temperaturii pieselor mobile, cum sînt bielele, manivelele, chiar pistoanele;

— controlul temperaturii suprafețelor; carcase de motoare, conducte de aburi supraîncălziți sau pentru gaze calde, conducte de gaze arse, eșapamente, turbine, aparate de sterilizare, compresoare, transformatoare electrice, radiatoare;

— controlul izolației termice.

Avantajele întrebuințării termoindicatorilor față de alte metode de măsură sînt următoarele:

— citirea comodă a temperaturii în locuri greu accesibile sau inaccesibile;

— nu cere instalații sau aparate speciale, scumpe, greu de manipulat sau personal instruit în acest scop;

— nu modifică dimensiunile pieselor cercetate, nu le deteriorează; după utilizare se pot curăți ușor;

— permite luarea temperaturii pieselor în mișcare;

— temperatura se poate citi atît în timpul lucrului, cît și după terminarea lui;

— operația se poate repeta de cîte ori este necesar;

— indicațiile sînt rapide;

— indică temperatura maximă atinsă de piesă în timpul lucrului;

— exactitatea măsurătorilor este suficientă pentru majoritatea utilizărilor tehnice, fiind cuprinsă între $\pm$ 2—3 %;

— pot indica repartiția temperaturilor pe suprafețe întinse, deci stabilirea zonelor izoterme (care cu alte procedee se pot afla mult mai greu).

★

În literatură sînt multe brevete și lucrări în care se arată sumar, adesea cu indicații eronate, unele substanțe sau amestecuri utilizate ca termoindicatori, după cum se poate constata din bibliografia indicată la sfîrșit.

În studiul de față am încercat să preparăm o serie de substanțe utilizate deja în acest scop, sau încă neutilizate, să alegem pe acelea mai ușor de preparat, care să dea virajuri nete de culoare, într-un domeniu restrîns de temperatură, să aibă culorile de viraj cît mai deosebite (ca să se poată distinge de la distanță mai mare sau în locuri mai puțin luminate) și pe cît posibil să fie mai ieftine.

S-au încercat și s-au preparat circa 200 de substanțe sau amestecuri, cum sînt oxizi, carbonați neutri, bazici sau acizi, fosfați, cromați și bicromați, silicați, oxalați, citrați, arseniți și arseniați, nitrați, sulfați, aluminați, sulfuri, tiocianați, tiosulfați, cianuri, ioduri, vanadați sub formă de săruri cu metale alcaline sau cupru, plumb, bismut, cadmiu, cobalt, nichel, fier, mangan, crom etc.; apoi săruri duble sau complexe, amoniacați, nitroprusiați, xantogenați, fero- și fericianuri, ammine cu piridină, hexametilentetramină, etilendiamină, mercapto-benztiazol, halogenuri și pseudohalogenuri, tetraiodomercurați, molibdați cu metalele: argint, cupru, stibiu, cadmiu, cobalt, mercur, crom, nichel, fier, zinc etc.

S-au încercat apoi numeroase amestecuri de carbonați sau oxizi metalici (cadmiu, cupru, plumb, zinc) cu sulf, tiouree, tiosulfat de sodiu, mercaptobenztiazol, apoi nitrați, sulfați, ioduri, cloruri, fero- și fericianuri etc.

Dăm cîteva exemple din substanțele încercate.

Nr. 4. Iodură de plumb	la 230°C trece din galben în roșu-portocaliu;
	la 250°C trece din roșu-portocaliu în roșu;
	la 360°C trece din roșu în roșu-violaceu.
Nr. 25. Azotatul de bismutil	la 440°C trece din alb în galben;
	la 480°C trece din galben în portocaliu;
Nr. 42. Oxalatul de mangan	la 320°C trece din cafeniu deschis la brun;
	la 350°C trece din brun la negru;
Nr. 60. Tetraiodomercuriatul de argint	la 45 °C trece din galben în portocaliu;
	la 165°C trece din portocaliu în roșu.

Acest termoindicator are virajul reversibil;

Nr. 65. Xantogenat cupros	la 210°C trece din galben în negru;
Nr. 68. $[Cd\ Py_2\ (SCN)_2]$	la 155°C trece din alb în negru-violaceu;
Nr. 82. $[Co\ (NH_3)_6]I_3$	la 225°C trece din roșu-portocaliu în negru;
Nr. 104. Carbonat de cadmiu cu tiouree (1 mol: 1 mol)	la 183°C trece din alb în galben;
Nr. 105. Carbonat de cadmiu cu sulf (1 mol: 1/2 mol)	la 276°C trece din alb în brun;
	la 370°C trece din brun în negru;
	la 407°C trece din negru în cărămiziu;
Nr. 106. Carbonat de cadmiu cu tiosulfat de sodiu (1 mol: 1/2 mol)	la 370°C trece din alb în galben;
	la 430°C treee din galben în roz;
	la 450°C trece din roz în roșu-brun;
Nr. 107. Carbonat de cadmiu cu mercapto-benztiazol (1 mol: 3 mol)	la 155°C trece din alb-gălbui la brun deschis;
Nr. 124. Carbonat de plumb cu sulfură de zinc (1 mol: 3 mol)	la 300°C trece din alb în galben;
Nr. 141. Carbonat de cadmiu cu minium și tiouree	la 136°C trece din roșu-coral în violaceu;
	la 160°C trece din violaceu în galben;
	la 265°C trece din galben în galben-brun;
	la 430°C trece din galben-brun în cărămiziu;
	la 540°C trece din cărămiziu în roșu-cărămiziu.

Din toate substanțele studiate s-a ales o serie de 12, cu care s-a alcătuit o scară de termoindicatori, care să cuprindă domeniul de temperaturi între 65° și 305°C, fiind cel mai des întîlnit în practică. Scara este formată din următoarele temperaturi indicate: 65°, 80°, 100°, 120°, 140°, 150°, 185°, 210°, 240°, 255°, 275° și 305°C. Substanțele care formează termoindicatorii respectivi sînt cele de mai jos:

Ammina cu hexametilentetramină a clorurii sau a iodurii de cobalt, carbonat bazic de cupru cu sulf, carbonat de plumb cu tiouree, oxid de plumb cu tiouree, carbonat de cadmiu cu tiouree, vanadat de amoniu, nichelomolibdat de amoniu, oxalatul și iodura hexamminei de cobalt, carbonat bazic de cupru și feromolibdat de amoniu.

Ca formă de utilizare am ales creioanele, avînd parafină drept liant.

În alegerea substanţelor am ţinut seama de următoarele condiţii:

a) virajul de culoare să fie net, domeniul de viraj restrîns.

b) culorile de viraj să fie cît mai deosebite, pentru a se putea distinge de la distanţă sau în locuri puţin luminate.

c) pe cît posibil să fie ieftine.

Din substanţele studiate se pot alcătui şi alte scări, cu alte temperaturi. Se pot alege substanţe sau face amestecuri pentru o anumită temperatură care ne interesează.

Virajul creioanelor după circa 15 secunde este acesta:

Nr. 1. La temperatura 65°C — virează de la roz pal la albastru-intens;
Nr. 2. La temperatura 80°C — virează de la roz pal la verde ca iarba;
Nr. 3. La temperatura 100°C — virează de la verde-albăstrui la verde închis;
Nr. 4. La temperatura 120°C — virează de la alb la negru;
Nr. 5. La temperatura 140°C — virează de la galben impur la negru;
Nr. 6. La temperatura 150°C — virează de la alb la galben;
Nr. 7. La temperatura 185°C — virează de la alb la brun deschis;
Nr. 8. La temperatura 210°C — virează de la albăstrui la galben-verzui;
Nr. 9. La temperatura 240°C — virează de la portocaliu la albastru-violet deschis;
Nr. 10. La temperatura 255°C — virează de la portocaliu la albastru-verzui;
Nr. 11. La temperatura 275°C — virează de la verde-albastru la negru mat;
Nr. 12. La temperatura 305°C — virează de la galben-albicios la verde-cenuşiu închis.

Dacă substanţele întrebuinţate în creioane le preparăm ca vopsele, scara de temperatură este alta, deoarece condiţiile de lucru diferă. Pe cînd la utilizarea sub formă de creioane, virajul se observă la 15 sec. după tragerea urmei pe obiectul gata încălzit, vopselele se întind de obicei la rece, iar citirea se face pe măsură ce se ridică temperatura, deci mult mai lent, ceea ce echivalează cu un viraj la o temperatură mai joasă.

Însă odată noua etalonare făcută, ea rămîne valabilă pentru viitor.

★

Din studiul făcut asupra tuturor substanţelor încercate, s-au stabilit următoarele fapte:

1) Sărurile bazice, mai ales cele de cupru, dau viraje diferite în funcţie de compoziţia sării, atît singure, cît şi în amestecuri.

Metoda de preparare influenţează mult compoziţia şi virajul, de exemplu: prepararea la rece sau la cald.

2) Substanţele pur organice nu dau decît carbonizări, avînd nuanţe care variază progresiv cu temperatura.

3) Schimbarea raporturilor în amestecuri, în majoritatea cazurilor, influenţează puţin nuanţa de viraj sau temperatura respectivă. Exemplu: la o moleculă de carbonat de cupru s-au adăugat 2, 3 şi 4 atomi de sulf (nr. 109, 110, 111). Schimbarea nu este apreciabilă.

În unele cazuri însă, raporturi diferite în amestec aduc şi modificarea temperaturii de viraj.

4) Substanţele cu apă de cristalizare, singure sau în amestecuri, faţă de aceleaşi substanţe anhidre, prezintă variaţii sensibile, atît ale nuanţei de viraj, cît şi ale domeniului de temperatură, de exemplu: sulfatul de cupru, sulfatul feros, tiosulfatul de sodiu etc.

5) În unele cazuri, plecînd de la compuşi diferiţi ai aceluiaşi metal, amestecaţi cu o altă substanţă cu care reacţionînd formează acelaşi compus final, de exemplu: sulfatul, oxidul şi carbonatul de zinc, amestecate cu mercaptobenztiazol în aceleaşi raporturi moleculare, formînd în faza finală sulfură de zinc, nu arată abateri mari ale temperaturii de viraj sau a nuanţei respective (nr. 154, 155, 156).

6) Invers, plecînd de la aceeași combinație metalică, dar variind substanța care cedează metaloidul, de exemplu: oxidul mercuric cu sulf, tiouree sau mercaptobenztiazol, se observă variații apreciabile (nr. 149, 150, 151).

★

Metodele de măsură a temperaturilor de viraj au variat pînă cînd ne-am stabilit la cea mai avantajoasă. Mai întîi s-a lucrat cu metoda clasică de determinare a temperaturii de topire a substanțelor organice, acoperind rezervorul unui termometru cu mercur cu substanța studiată, făcută pastă cu apă, apoi uscată la aer. Încălzirea s-a făcut în baie de aer, căldura transmițîndu-se dintr-o baie concentrică cu acid sulfuric concentrat. Dezavantaj: durata de uscare prea mare și timpul de încălzire prea lung. S-a modificat metoda, aplicînd substanța pe plăcuțe din tablă de fier sau pe foaie de azbest, legate de rezervorul termometrelor. Se menține dezavantajul încălzirii prea lente.

S-a încercat apoi măsurarea temperaturii pe o placă groasă de fier, încălzită cu un bec de gaz, termometrul fiind așezat într-o gaură laterală, suprafața pe care se încearcă fiind protejată contra pierderilor prin radiație, printr-o ramă metalică, pe care este așezată o placă de sticlă. Dezavantajul principal era că placa nu era încălzită omogen, mai ales la temperaturi mai ridicate, fiind mai caldă în mijloc, unde ardea dedesubt flacăra de gaz.

S-a utilizat apoi un cuptor electric pentru creuzete, în care pe o placă de porțelan, în contact cu termometrul, se așeza substanța. Camera cuptorului era acoperită cu două foi transparente de mică, prin care trecea termometrul. Dezavantaj: manipularea mai grea și observarea virajului mai puțin netă.

Cea mai bună metodă, la care am rămas, a fost aceea bazată pe « problema barei » cunoscută din fizică: o bară din fier de 4/4 cm, lungă de circa 80—100 cm, era încălzită la un capăt într-un cuptor cu gaz. După un timp ajunge la un regim de radiație constant, temperatura scăzînd de la cuptor spre capătul neîncălzit. Spre a micșora pierderile prin radiație (obținîndu-se astfel temperaturi mai ridicate, iar căderea de temperatură în lungul barei fiind mai mică), s-a izolat bara, cu azbest de 5 mm, din trei părți, rămînîndu-i numai o față liberă pentru încercări.

La distanțe egale (8 sau 10 cm) s-au făcut găuri în bară, în care s-au introdus termometre. S-au trasat curbe care indică căderea de temperatură. Pe aceste curbe, prin determinarea distanței de la punctul de viraj la cel mai apropiat termometru, se poate stabili temperatura oricărui punct de pe bară.

Pentru a controla dacă există vreo diferență între temperatura indicată de termometre în interiorul barei și suprafața ei, s-au făcut determinări de temperatură pe suprafața liberă a barei, prin topirea unor substanțe anorganice sau organice pure, cu puncte de fuziune cunoscute. Abaterile constatate sînt mai mici decît eroarea de apreciere a virajului unui termoindicator.

Avantajul acestei metode constă în faptul că avem la dispoziție, într-un moment dat, întreaga scară de temperaturi, care interesează și că printr-o singură trăsătură în lungul barei, cu un creion termoindicator, se poate stabili atît temperatura de viraj, cît și progresia acestui viraj în timp. De asemenea se pot vedea eventualele viraje multiple, pe care le prezintă o substanță sau un amestec termoindicator.

Preciziunea metodei, pentru domeniul cel mai puțin avantajos (între 400 și 500°C), este de ± 5°C, suficientă scopului propus.

Rezultatele detaliate ale cercetărilor noastre au fost înaintate, sub formă de protocol, Academiei R.P.R.

În concluzie, credem că am reuşit să dăm o scară de termoindicatori care prezintă avantaje faţă de produsele similare.

Socotim că problema e departe de a fi soluţionată integral. Se pot extinde studiile pentru a întocmi şi alte scări, după cum se poate extinde domeniul de temperatură, chiar din materialul experimentat.

De asemenea, s-ar putea întocmi o scară de termoindicatori sub formă de vopsele, precum şi o scară de termoindicatori reversibili.

Colectivul de chimie anorganică şi generală
al Academiei R.P.R.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОИНДИКАТОРНЫХ ВЕЩЕСТВ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Авторами была составлена шкала, заключающая в себе 12 веществ указателей температуры с четким вирированием при температурах 65, 80, 100, 120, 140, 150, 185, 210, 240, 255, 275 и 305°, чаще всего применяемых.

Шкала эта более сжата, чем шкалы аналогичных термоиндикаторных веществ, имевшихся прежде в продаже, причем вирирование большинства избранных авторами веществ более четко выражено. Были также исследованы вещества, вирирующие при температуре свыше 300°.

Предложенные авторами термоиндикаторные вещества, состоят из смесей либо простых солей, окисей, нейтральных или щелочных карбонатов, либо из комплексных солей или аминов. По вышеуказанной шкале были выбраны вещества с необратимым вирированием для применения их в виде карандашей, вещества же чувствительные к изменениям температуры были включены в парафин; эти вещества могут также применяться в качестве красок.

Для определения точной температуры вирирования авторы применили оригинальный метод, основанный на опыте стержня в физике. Таким образом был исследован ряд веществ, указанных в литературе и были точно установлены температуры их вирирования. Точность показаний термоиндикаторных веществ, которым придана форма карандаша, равна ±2—3%. Их применение рекомендуется в тех случаях, когда нельзя применить обычные способы измерения температур, как например, в случае измерения температуры движущихся частей в мало доступных местах или при определении температур на обширных площадях.

OBTENTION DE SUBSTANCES INDICATRICES DE LA TEMPÉRATURE·

(RÉSUMÉ)

On a élaboré une échelle comprenant 12 substances thermo-indicatrices, présentant des virages nets aux températures de 65°, 80°, 100°, 120°, 140°, 150°, 185°, 210°, 240°, 255°, 275° et 305°C, celles-ci étant les températures les plus fréquemment utilisées.

L'échelle est plus serrée que dans le cas des substances thermo-indicatrices analogues, existant auparavant sur le marché, et le virage de la plupart des substances choisies est plus net. On a également étudié des substances dont le virage est situé au-dessus de 300°C.

Les substances thermo-indicatrices proposées sont soit des mélanges, soit des sels simples, des oxydes, des carbonates neutres ou basiques, des sels complexes ou des ammines. Dans cette échelle, les substances à virage irréversible sont présentées sous forme de crayons, tandis que celles qui sont sensibles à la température sont englobées dans de la paraffine ; toutefois, on peut les employer aussi sous forme de couleurs.

Pour établir la température exacte de virage, on a utilisé une méthode originale, basée sur le problème de la barre, en physique. On a réussi de cette manière à étudier une série de nombreuses substances indiquées dans la littérature et on a établi de façon précise leurs températures de virage. La précision des indications obtenues à l'aide des substances en forme de crayons est de $\pm$ 2—3 %. Cette méthode est indiquée surtout dans les cas où il n'est pas possible d'appliquer les méthodes usuelles pour la mesure des températures, par exemple pour les pièces mobiles, dans les endroits d'accès difficile, là où les températurès doivent être déterminées au cours du travail ou bien sur de vastes surfaces.

BIBLIOGRAFIE

1. E. F. Belenkii i V. Riskiņ, *Chimia şi tehnologia pigmenţilor.* Moscova, 1949, p. 544. Trad. din l. rusă, I.D.T.
2. S. Je. Gurevici, Za Lakokrasot muju industriu, nr. 1, ian.-febr. 1935, p. 25—26.
3. Buccar, Energie, 1948, p. 127—132.
4. Frank Laske, D.R.P., 574868 1927/33 şi 625645/1936.
5. H. Rabaté, Métallurgie Constr. Méc., 1936, t. 68, p. 18—19.
6. Walter Mayer, C. Z. Wien. Pharm. Woch., 1941, vol. 7, p. 7496.
7. H. Wolff, C. Z. 1941, D.R.P. 702959/1938.
8. Mayer Heinrich, C. Z. 1937, t. II, p. 3209.
9. I. G. Farben, C. Z. 1937, t. I, p. 3703, p. 4087; C. Z. 1939, t. II, p. 2825.
10. V. Kammerer, O.P. 152776/1936; C. Z. 1941.
11. I. G. Farben, DRP 665462, Rev. Gén. Mat. Plastiques, iulie 1939, nr. 2, p. 71.
12. Davis Sneling, C. Z., 1930.
13. Eikicki Ishida, C. A. Japan, 23 mai 1949, p. 178.
14. F. T. Penzig, Chem. Fabr. 1939, vol. 12, p. 358; Z. ver. Deutsch. Ing., 1941, vol. 85, p. 48; Angew. Chem., 1941, vol. 54, p. 178.
15. B. Garre u. L. Perner, Argus Motoren Ges., DRP 679 796.
16. F. Grexler u. N. Schütz, Ber. Deutsch. Chem. Ges., iul. 1939, vol. 17, p. 205.
17. F. Jantsche, Farbe u. Lack, 1940, p. 115. Chem. Fabr., 1941, vol. 14, p. 196.
18. H. Kalpers, Anz. Maschinen Wes., 1940, vol. 62, nr. 82, p. 8—11.
19. M. Déribéré, Nature, 1941, p. 336—380.
20. K. Gutman, Stahl u. Eisen, 1942, vol. 62, p. 477—482
21. Schumacher, Gas- und Wasserfach, München, martie 1943, t. 86, p. 134.
22. G. Pahlitsch u. H. Helmerdig, Die Wärme. VDI, Berlin, iulie 1943, t. 66, p. 40.
23. F. Gosslau, A.T.Z., Berlin, dec. 1941, vol. 25, p. 616.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 3—4, 1954

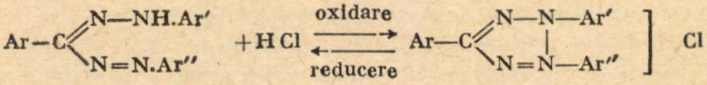
FORMAZANE*)
III. DETERMINAREA PUTERII DE GERMINARE A SEMINŢELOR CU AJUTORUL SĂRURILOR DE TETRAZOLIU

DE

C.V. GHEORGHIU şi MAGDA ALEXA-PETROVANU

Comunicare prezentată în şedinţa din 19 ianuarie 1954

În Comunicarea anterioară [1] am arătat că formazanele (I), substanţe colorate în roşu, trec, prin oxidare în prezenţa unui acid, în săruri incolore de tetrazoliu (II), care prin reducere revin iarăşi la formazane:



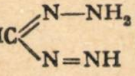
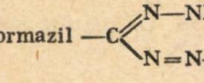
I roşu — II incolor

Bazaţi pe această reacţie, ne-am gîndit să întrebuinţăm sărurile incolore de tetrazoliu ca indicatori biologici de reducere.

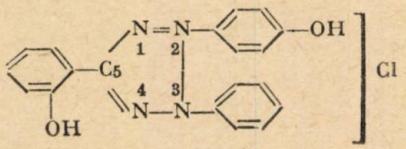
Aşa de exemplu, sărurile de tetrazoliu se colorează imediat în roşu prin adăugarea unei soluţii slab alcaline de vitamină C.

De asemenea o serie de culturi microbiene, prin sistemele lor de oxido-reducere, sînt capabile să reducă sărurile de tetrazoliu incolore în formazane insolubile, colorate în roşu. Dacă se încălzeşte la 60° suspensia de bacterii în apă distilată, la care s-a adăugat sarea de tetrazoliu (clorura de fenil-2-hidroxi-4'-fenil-3-(hidroxi-

---

*) Formazanele sînt derivaţi din substanţa de bază, combinaţia ipotetică,  , care a fost numită formazan. Înainte, aceşti compuşi erau consideraţi ca derivaţi din radicalul formazil  numit astfel pentru a arăta că în radicalul formil s-a introdus o grupă azoică.

2''-fenil)-5-tetrazoliu), (III) nu se colorează în roşu, deci odată cu moartea bacteriilor încetează şi acţiunea lor de reducere.



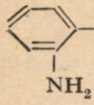
III

Era interesant de văzut dacă cu ajutorul sărurilor de tetrazoliu nu s-ar putea pune în evidenţă puterea de germinare a seminţelor, o problemă de mare importanţă practică, prin care s-ar putea afla în cîteva ore, în loc de zile întregi, care seminţe sînt capabile de încolţire.

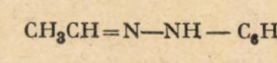
Seminţele cu putere de germinare conţin în embrion unele enzime, *dehidrogenaze*, care pot reduce biologic sărurile de tetrazoliu incolore în formazane colorate în roşu.

Încă de mult s-a încercat să se deosebească seminţele de cereale capabile de germinare de cele incapabile, cu ajutorul reactivilor chimici. După H a s e g a v a [2] citat după R. K u h n şi D. J e r c h e l[1]) seminţele capabile să germineze pot să reducă soluţiile de selenit de sodiu ($NaHSeO_3$) la seleniu roşu. Şi seminţele de crezon cultivat pot reduce selenitul la seleniu şi chiar la urme de hidrogen seleniat. Combinaţiile cu seleniu sînt însă foarte toxice, aşa încît dezvoltarea plantulelor seminţelor tratate cu o soluţie de 0,02—0,2% selenit de sodiu are loc mai tîrziu decît a seminţelor de control netratate. Soluţiile conţinînd 1% sare de tetrazoliu nu împiedică creşterea plantulelor [2].

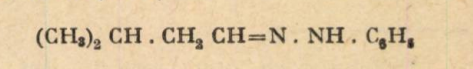
În studiul acţiunii de reducere biologică a sărurilor de tetrazoliu, diferiţi autori [3] [4] [5] [6] [7] [8] şi [9] au întrebuinţat mai ales clorura de trifenil tetrazoliu (formula II cu $Ar = Ar' = Ar'' = C_6H_5$); noi ne-am propus să preparăm o serie de formazane şi săruri noi de tetrazoliu corespunzătoare, avînd şi un radical alifatic sau heterociclic, în speranţa că acestea s-ar forma cu un randament mai mare, iar sărurile de tetrazoliu nu ar fi aşa de sensibile faţă de alcalii cum sînt unele din sărurile studiate anterior, care numai cu simple soluţii de hidroxid de sodiu în alcool sau apă se îngălbenesc puţin şi îngreunează observaţia. După cum am arătat mai înainte, formazanele se obţin prin cuplarea sărurilor de diazoniu ale unor amine aromatice cu fenilhidrazonele aldehidelor. În lucrarea de faţă am plecat de la acidul antranilic (IV) pe care după diazotare l-am cuplat cu fenilhidrazonele aldehidei acetice (forma α şi β) (V), aldehidei izovalerianice (VI), aldehidei oenantice (VII) şi a furfurolului (VIII).



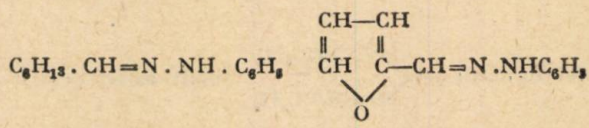
IV



V



VI



VII

VIII

[1]) Ber. Dtsch Chem. Ges., 1941, t. 74, p. 950.

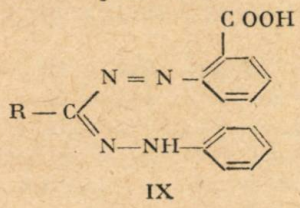
Am obţinut următoarele 4 formazane noi:

1. N-carboxi-2-fenil-N′-fenil-C-metil-formazan (IX, R = CH_3).
2. N-carboxi-2-fenil-N′-fenil-C-izobutil-formazan [IX, R = $-CH_2CH(CH_3)_2$].
3. N-carboxi-2-fenil-N′-fenil-C-hexil-formazan, (IX, R = C_6H_{13}).
4. N-carboxi-2-fenil-N′-fenil-C-furanil-formazan (IX, R = C_4H_3O).

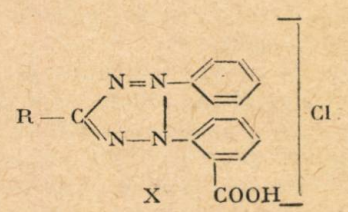
Din oxidarea cu tetraacetat de plumb a primelor trei formazane, am obţinut următoarele cloruri de tetrazoliu:

5. Clorura de fenil-2-(carboxi-2′-fenil)-3-metil-5-tetrazoliu (X, R = CH_3).
6. Clorura de fenil-2-(carboxi-2′-fenil)-3-izobutil-5-tetrazoliu [X, R = $CH_2CH(CH_3)_2$]
7. Clorura de fenil-2-(carboxi-2′-fenil)-3-hexil-5-tetrazoliu (X, R = C_6H_{13}).

Din formazanul obţinut cu aldehida furanică nu am reuşit să preparăm sarea de tetrazoliu corespunzătoare.



IX



X

R = CH_3, $(CH_3)_2$ CH. CH_2 R = CH_3, $(CH_3)_2$ CH. C H_2 C_6H_{13}, C_4H_3O;

Randamentul în formarea primelor trei formazane, conţinînd un radical alifatic, este mult mai mare decît în cazul formazanelor preparate anterior, atingînd peste 90% în cazul primului formazan (IX, R = CH_3).

Pentru a încerca puterea de germinare s-au făcut o serie de experienţe cu grăunţe de porumb (*Zea mais*), de grîu (*Triticum vulgare*), boabe de fasole (*Phaselous vulgaris*) şi de mazăre (*Pisum sativum*) întrebuinţîndu-se clorura de fenil-2-(carboxi-2′-fenil)-3-hexil-5-tetrazoliu (X, R = C_6H_{13}).

Grăunţele de porumb vechi de aproximativ 7 ani au fost secţionate transversal şi suspendate într-o eprubetă cu apă distilată, adăugîndu-se soluţie 1% de sare de tetrazoliu în apă, alcalinizată la pH = 8,5. După aproximativ o oră începe să se coloreze în roşu partea care conţine embrionul, iar partea cu rezerva nutritivă rămîne necolorată. Un lot din aceleaşi grăunţe, puse la germinat, au încolţit după vreo 48 de ore. În eprubetele în care s-au pus grăunţe de porumb încolţite, prin adăugare de sare de tetrazoliu, acestea se colorează puţin în roşu şi după cîteva ore începe să se separe formazan insolubil roşu portocaliu.

Boabele de grîu au fost întîi sfărîmate, puse în apă distilată şi după ce s-a adăugat sarea de tetrazoliu, în mai puţin de un ceas încep să se coloreze seminţele în roşu şi după circa două ore se separă formazanul roşu portocaliu.

Încercările cu boabele de mazăre şi de fasole au dat toate reacţia pozitivă cu sarea de tetrazoliu, întreaga seminţă colorîndu-se intens.

După fierbere, timp de 2—3 minute boabele de mazăre, prin tratare cu sare de tetrazoliu nu au mai format formazan roşu, deci în acest caz au fost distruse enzimele care iau parte la reducerea biologică a sărurilor de tetrazoliu.

De la Grădina botanică din Iaşi am obţinut o serie de seminţe vechi, care nu mai au putere de germinare şi anume seminţe de *Zantedeschia albo maculata* (provenită din Grădina botanică de la Upsala, Suedia) şi două varietăţi de tufă lemnoasă (*Caragana Arborensis* şi *C. Frutex*), provenite de la Grădina botanică din Viena. Aceste seminţe tratate cu sare de tetrazoliu nu au dat nici

o coloraţie, chiar după mai multe zile, deci ele în adevăr îşi pierduseră puterea de germinare.

Tot de la Grădina botanică din Iaşi am obţinut nişte seminţe vechi de *Riechardia Africana*, care deşi nu păreau să aibă putere de germinaţie totuşi au dat, cu întîrziere, reacţia pozitivă cu sarea de tetrazoliu, dovedind că ele nu şi-au pierdut vitalitatea. În adevăr, un lot din aceste seminţe puse la germinat au încolţit după mai multe zile.

O altă serie de încercări s-au făcut cu seminţe vechi obţinute de la Staţiunea de ameliorare a plantelor, din Iaşi, şi s-a constatat că seminţele de pepene galben (*Curcumina Melo*) şi pepene verde (*Citrullus vulgaris*) nu şi-au pierdut puterea de germinare, dînd reacţia pozitivă cu sare de tetrazoliu şi puse la germinare au încolţit în întregime.

Nu s-au colorat şi nici nu au încolţit seminţele de dovleac turcesc (*Cucurbita Melopepo*) din 1943 şi de coriandru, deci aceste seminţe şi-au pierdut complet puterea de germinare.

Seminţele de dovleac (*Cucurbita pepo*) din 1946 au păstrat 80% din puterea de germinare constatată, atît cu sare de tetrazoliu cît şi prin încolţire.

Din încercările preliminare făcute, se poate trage concluzia că sărurile de tetrazoliu pot servi ca reactivi de germinare, avînd avantajul că se poate constata numai după cîteva ore dacă o seminţă mai are putere de germinare, în timp ce prin alte metode este necesar cel puţin 24—48 de ore.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1) *N-Carboxi-2-fenil-N'-fenil-C-izobutil-formazan*

(IX, R = $(CH_3)_2$ CH.CH_2)

Aldehida izovalerianică a fost preparată prin oxidarea alcoolului izoamilic cu amestec cromic după indicaţiile lui Bouveault şi Rousset [10], iar fenilhidrazona acestei aldehide după Arbusov [11], tratînd aldehida izovalerianică cu fenilhidrazina şi apoi supunînd produsul de reacţie la distilare sub presiune redusă (p = 11 mm. Hg şi t = 150—155°C.)

1,5 g acid antranilic se dizolvă în 10 cm^3 apă acidulată cu 3 cm^3 acid clorhidric (d = 1,19) şi apoi se diazotează între —5° şi 0° cu o soluţie de 0,9 g nitrit de sodiu în 5 cm^3 apă. Se adaugă 5 g acetat de sodiu dizolvat în 35 cm^3 alcool etilic şi apoi totul se toarnă picătură cu picătură în soluţia alcoolică a fenilhidrazonei aldehidei izovalerianice (1,76 g) răcită la —5°. Se separă un produs cristalin roşu portocaliu. După recristalizări repetate din alcool, substanţa obţinută are P. t. 179°.

Randament brut, 2,7 g (77%).

Analize. Pentru $C_{18}H_{20}O_2N_4$ Calculat C% 66,66 H% 6,17 N% 17,28

Găsit 66,01 6,38 17,41
66,31 6,38 17,98
66,38 6,26
66,65 6,41

2) *N-Carboxi-2-fenil-N'fenil-C-metil-formazan*

(IX, R = CH_3)

Prepararea celor două modificaţii ale fenilhidrazonei aldehidei acetice (P. t. 57° şi P. t. 98°) a fost făcută după indicaţiile lui G. Lockemann şi O. Liesche [12].

Se dizolvă 2 g acid antranilic în 15 cm^3 apă acidulată cu 4 cm^3 acid corhidric (d = 1,19), soluţia obţinută se răceşte la —5° şi apoi se diazotează între —5 şi 0° cu o soluţie de nitrit (1,2 g NO_2Na în 3 cm^3 apă). Se adaugă o soluţie de acetat de sodiu (6 g) în alcool etilic (40 cm^3) şi apoi se toarnă încetul cu încetul peste soluţia fenilhidrazonei aldehidei acetice, modificaţia fuzibilă la 98° (2 g), în alcool etilic (20 cm^3), răcită la —5°. După puţin timp începe să se separe un precipitat cristalin colorat în roşu portocaliu. Se filtrează

la trompă, se spală bine cu apă şi apoi se usucă. După recristalizare din alcool, substanţa obţinută are P. t. 202—203°. Produsul obţinut cu modificaţia fenilhidrazonei care se topeşte la o temperatură mai joasă (57°) este identic cu cel obţinut din modificaţia fuzibilă 9°

Randament brut 3,8 g (95%).

Analize. Pentru $C_{18}H_{14}O_2N_4$ Calculat C% 63,83 H% 4,97
Găsit 63,44; 4,42
63,31; 4,93

3) *N-Carboxi-2-fenil-N'-fenil-C-hexil-formazan*

(IX, R = C_6H_{13})

Aldehida oenantică a fost obţinută prin distilarea uleiului de ricin, folosind cu mici modificări, indicaţiile lui E. Erlenmayer şi O. Siegel [13] şi M. Bussy [14], iar fenilhidrazona respectivă după Arbusov [11]. 1,37 g acid antranilic se dizolvă într-un amestec de 10 cm³ apă şi 2,8 cm³ acid clorhidric (d = 1,19), se răceşte la —5°, se diazotează cu o soluţie de nitrit de sodiu (0,84 g) în apă (5 cm³) şi apoi se adaugă, menţinîndu-se la 0°5 g acetat de sodiu dizolvat în 50 cm³ de alcool etilic.

Pe de altă parte, se dizolvă 2,04 g fenilhidrazonă în puţin alcool etilic (10—15 cm³) şi peste această soluţie răcită la 0° se adaugă picătură cu picătură din prima soluţie, conţinînd sarea de diazoniu. Are loc o înroşire intensă şi separare a unei substanţe roşu portocaliu, care după filtrare, spălare şi cristalizare repetată din alcool are P. t. 167—169°. Acest formazan dă o coloraţie verde-violetă cu acid sulfuric concentrat, iar soluţia sa, de culoare portocalie în acid acetic, devine violetă prin adăugare de acid clorhidric.

Randament brut 3 g.

Analize: Pentru $C_{20}H_{14}O_2N_4$ Calculat C% 68,18; H% 6,81; N% 15,90
Găsit 68,05 6,78 16,06
68,05 6,31 —
67,82 6,02

4) *N-Carboxi-2-fenil-N'-fenil-C-furanil-formazan*

(IX, R = CH—CH)
‖ ‖
CH C—
\ /
O

Fenilhidrazona furfurolului a fost preparată după indicaţiile lui E. Fischer [15]. 1 g acid antranilic se dizolvă în 20 g ghiaţă şi 2 cm³ acid clorhidric concentrat şi apoi se diazotează între —5° şi 0°, cu o soluţie de 0,6 g nitrit de sodiu în 1,5 cm³ apă. Separat se dizolvă 1,3 g de fenilhidrazonă într-un amestec de 35 cm³ alcool etilic şi 1g hidroxid de sodiu solid. Se răceşte această soluţie din urmă la — 10° şi apoi se adaugă picurîndu-se soluţia sării de diazoniu, observîndu-se ca temperatura să nu se urce peste zero grade.

Se lasă în repaus cîteva ore şi apoi se adaugă 50 cm³ apă şi se acidulează cu acid acetic, cînd se separă formazanul de culoare roşu închis. După filtrare şi spălare cu apă caldă, se recristalizează din alcool P. t. 175°.

Este solubil în alcalii, din care se reprecipită cu acizi, şi în solvenţii organici obişnuiţi. Cu acidul sulfuric concentrat dă o coloraţie albastru-violet închis. Soluţia acetică de culoare roşie trece în albastru-verde prin adăugare de acid clorhidric.

Randament în produs recristalizat 1,2 g (50%).

Analize: Pentru $C_{18}H_{14}O_2N_4$ Calculat C% 64,66; H% 4,19; N% 16,76
Găsit 65,00 4,03 16,61
64,25 4,09 17,11
64,41 4,40
64,38 4,49

5) *Clorura de fenil-2-(carboxi-2'-fenil)-3-metil-5-tetrazoliu*

(X, R = CH_3)

Pentru oxidarea formazanelor în săruri de tetrazoliu am întrebuinţat tetraacetatul de plumb, pe care l-am preparat după R. Criege [16] şi A. Colson [17].

2 g de formazan (IX, R = CH_3) obţinut din fenilhidrazona aldehidei acetice şi din acid antranilic se suspendă în 20 cm³ de cloroform, se adaugă 3 g de tetraacetat de

plumb. Imediat culoarea roşie începe să dispară. Se lasă să stea puţin şi apoi se îndepărtează dizolvantul, încălzindu-se pe o baie de apă. Reziduul se ia cu apă fierbinte (60 cm^3) şi se tratează cu acid clorhidric, cînd se precipită clorura de plumb. Se filtrează. Filtratul se evaporă la sec, iar reziduul se ia cu metanol şi după filtrare, pentru îndepărtarea urmelor de clorură de plumb, soluţia metanolică se evaporă pe baie de apă pînă ce se obţine un ulei galben, care se întăreşte. Se recristalizează dintr-un amestec de metanol şi acetonă prin precipitare cu eter. Se obţine un produs cristalin incolor, cu P. t. 230—232° (cu descompunere). Randament 1,5 g.

Sarea de tetrazoliu este solubilă în apă şi soluţia apoasă adusă la pH 8,5 se colorează în roşu prin adăugarea unei soluţii de 10% vitamină C.

Analiza: Pentru $C_{15}H_{13}O_2N_4Cl$ Calculat C% 56,90; H% 4,10
Găsit 56,37 4,39
56,36 4,38

6) *Clorura de fenil-2-(carboxi-2'-fenil)-3-izobutil-5-tetrazoliu*
(X, R = $(CH_3)_2$ CH. CH_2)

Se suspendă în 20 cm^3 cloroform uscat, 2 g de formazan, obţinut din aldehida valerianică şi acid antranilic (IX, R = $(CH_3)_2$. CH. CH_2) şi apoi se adaugă 3,7 g de tetraacetat de plumb. Culoarea roşie a soluţiei de formazan (o parte din formazan este dizolvat în cloroform), începe să se decoloreze, obţinîndu-se totuşi o slabă coloraţie galben deschis. Se evaporă cloroformul şi reziduul se ia cu apă şi se precipită plumbul cu acid clorhidric. După filtrare, se evaporă soluţia apoasă, pînă aproape de uscare, iar reziduul se reia cu metanol. Se mai separă ultimele urme de clorură de plumb şi apoi se încălzeşte soluţia metanolică pe baie de apă, pînă rămîne un ulei, care se întăreşte. Se obţine o pulbere cristalină albă, care se purifică prin dizolvare într-un amestec de acetonă şi dioxan şi precipitare prin eter. P. t. 223—224°.

Randamentul în diferite încercări variază între 77 şi 85%.

Analize: Pentru $C_{18}H_{19}O_2N_4Cl$ Calculat C% 60,25; H% 5,30; N% 15,62
Găsit 59,82 5,76 16,15
59,79 4,91

7) *Clorura de fenil-2-(carboxi-2'-fenil)-3-hexil-5-tetrazoliu*
(X, R = C_6H_{13})

Se prepară prin oxidarea formazanului obţinut din acidul antranilic şi fenilhidrazona aldehidei oenantice (IX, R = C_6H_{13}) cu tetraacetat de plumb, după metoda întrebuinţată pentru celelalte săruri de tetrazoliu.

Pentru purificare se dizolvă în metanol şi apoi se precipită cu eter, repetîndu-se operaţia pînă se obţine un produs incolor cu P. t. 224—225° (cu descompunere).

Randament în produs purificat 68%.

Analize: Pentru $C_{20}H_{23}O_2N_4Cl$ Calculat C% 62,10 H% 5,97
Găsit 61,85 6,25
61,97 6,14

ÎNCERCĂRI BIOLOGICE

Boabele de porumb *(Zea Mays)* tăiate transversal au fost tratate cu soluţie 1% a unei sări de tetrazoliu (X, R = C_6H_{13}) alcalinizată la pH 8,5. După aproximativ o oră a început să se coloreze în roz partea din cariopsă, care conţine embrionul, restul fructului rămînînd alb. Grăunţele de control puse la germinat au început să încolţească după 24—48 ore.

În cazul cînd se lucrează cu o soluţie mai concentrată de sare de tetrazoliu, coloraţia este mai intensă şi începe să apară chiar după 1/2 oră. Încercările făcute cu boabe de porumb de 7 ani vechime au dat de asemenea rezultate pozitive.

Grîu (Triticum vulgare)

Încercările au fost făcute la fel ca pentru porumb. Boabele de grîu s-au colorat în roz după o oră. Boabele puse la germinat au început să încolţească după 48 ore.

Seminţe de fasole şi mazăre

Am lucrat cu fasole şi mazăre de anul trecut şi de anul acesta. Seminţele tratate cu soluţie de tetrazoliu 1% la pH = 8—8,5 s-au colorat în roz, după aproximativ două ore. Atît în cazul fasolei, cît şi al mazărei, sămînţa se colorează complet, căci embrionul înglobează în el şi partea nutritivă.

Seminţele de control puse la germinat în condiţii obişnuite au încolţit după 48 ore.

Seminţe vechi exotice (vechimea aproximativ 7—8 ani)

Zantedeschia albo maculata, Caragana arborensis şi *Caragana frutex* tratate în eprubetă cu soluţie de tetrazoliu 1% la pH = 8—8,5 n-au dat nici o coloraţie, nici chiar după 48 ore.

Seminţele de control, puse la germinat, n-au încolţit nici după o săptămînă. În schimb *Riechardia Africana*, tratată cu o soluţie 1% sare de tetrazoliu la pH = 8—8,5 s-a colorat după o oră şi seminţele de control au început să germineze după cîteva zile, deşi seminţele acestea aparent nu aveau putere de germinare.

Coriandru (Coriandrum sativam)

10 seminţe de coriandru din 1946 (în fiecare eprubetă cîte o sămînţă) au fost tratate cu o soluţie de sare de tetrazoliu 1% la pH = 8—8,5.

Alături s-au pus la germinat în condiţii obişnuite seminţele. Nu s-a obţinut nici o coloraţie nici chiar după cîteva zile, de asemenea seminţele de control n-au germinat.

Dovleacul turcesc (Cucurbita Melopepo) din anul 1943

Experienţele făcute ca mai sus, au dat rezultate negative. Seminţele deci şi-au pierdut puterea de germinare.

Dovlecel (Cucurbita Pepo)

10 seminţe de dovlecel din 1946 (în fiecare eprubetă cîte una) au fost tratate cu o soluţie 1% de sare de tetrazoliu (X) la pH = 8—8,5. Alături s-au pus seminţe la germinat în condiţii obişnuite. După 12 ore, 8 seminţe s-au colorat iar două au rămas necolorate chiar după mai multe zile.

Seminţele de control au început să încolţească tot în proporţie de 80%, după aproximativ 5 zile.

Într-o altă încercare, seminţele s-au colorat tot în proporţie de 80% cu sare de tetrazoliu, dar cele de control, deşi s-au umflat, n-au germinat, probabil din cauza intoxicării seminţelor în laborator.

Pepene galben (Curcumina Melo) şi *Pepene verde (Citrullus vulgaris)*

Încercările au fost făcute în condiţiile de mai sus, cu seminţe din 1946. Rezultatele au fost pozitive 100%, atît la încercarea cu sare de tetrazoliu cît şi la germinare.

Institutul de chimie al Academiei R.P.R.,
Filiala Iaşi, Laboratorul de chimie organică
al Universităţii din Iaşi

ФОРМАЗАНЫ.
III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПОСОБНОСТИ ПРОРАСТАНИЯ СЕМЯН ПРИ ПОМОЩИ ТЕТРАЗОЛОВЫХ СОЛЕЙ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Авторы изготовляют новый ряд формазанов и тетразоловых солей и исследуют способность прорастания семян при помощи тетразоловой соли [хлористый фенил-(2-карбокси-2′-фенил)-3-гексил-5-тетразол].

Было установлено, что в течение нескольких часов можно показать, обладает ли семя способностью прорастания, путем восстановления тетразоловой соли в формазан красного цвета дегидразами, содержащимися в семенах.

FORMAZANS
III. DÉTERMINATION DU POUVOIR DE GERMINATION DES SEMENCES À L'AIDE DES SELS DE TÉTRAZOLIUM

(RÉSUMÉ)

Les Auteurs préparent une série de formazans et de sels de tétrazolium nouveaux et étudient le pouvoir de germination des semences à l'aide d'un sel de tétrazolium incolore [le chlorure de phényl-2-(carboxy-2'-phényl)-3-hexyl-5-tétrazolium] qui, par réduction, sous l'influence des déhydrases présentes dans les semences viables, se transforme en formazan coloré en rouge.

On peut reconnaître ainsi, en quelques heures seulement, si une semence est capable de germer.

BIBLIOGRAFIE

1. C. V. Gheorghiu şi Magda Alexa-Petrovanu, Studii şi cercetări ştiinţifice, Filiala Iaşi a Academiei R.P.R., t. IV, 1953.
2. Hasegava, Ver. f. Samenk., 1935, t. 7, p. 148.
3. G. Lakon, Ber. dtsch. bot. Ges., 1939, t. 57, p. 191; C., 1940, t. I, p. 576.
4. F. W. Gunz, Natura, 1949, t. 163, p. 98.
5. A. M. Mattson, C. O. Jensen şi R. B. Dutcer, Science, 1947, t. 106, p. 299.
6. F. H. Strauss, N. D. Chermis şi E. Straus, Science, 1948, t. 108, p. 113.
7. H. Schaermann, Klin. Wochenschr., 1950, t. 28, p. 464; C. A., 1951, p. 1227.
8. M. Black, St. R. Opler şi F. D. Speer, Am. J. Path., 1950, t. 20, p. 1097; C. A., 1951, t. 45, p. 3937.
9. N. Wundt, Dtsch. med. Wochenschr., 1950, t. 75, p. 1471; C. 1951, t. II, p. 542.
10. Bouveault et Rousset, Bl. (3), 1894, t. 11, p. 301.
11. Arbusov, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1910, vol. 43, p. 2297.
12. G. Lokemann u. O. Liesche, A., 1905, t. 342, p. 27—28.
13. Erlenmeyer şi O. Siegel, A., 1875, t. 176, p. 341.
14. M. Bussy, C. r. 1845, t. 21, p. 84.
15. E. Fischer, A. 1878, t. 190, p. 137.
16. R. Criege, C. 1941, t. I, p. 3069; Angew. Chem., 1940, t. 53, p. 321.
17. A. Colson, C. R. 1908, t. 136, p. 891; Bl. (3), 1904, t. 31, p. 422.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 3—4, 1954

PREPARAREA PERMUTIŢILOR ANORGANICI DIN MATERII PRIME INDIGENE

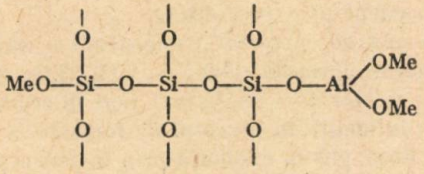
DE

M. DIMA, EL. DIACONESCU, A. CARPOV şi E. ŞERBAN

Comunicarea prezentată în şedinţa din 19 ianuarie 1954

Încă din anul 1850 [1] s-a găsit că anumiţi silicaţi naturali — silicaţi hidrataţi de aluminiu şi metale alcaline — au proprietatea de a face schimb de cationi, cu cationii sărurilor, din soluţiile cu care sînt în contact.

Spre deosebire de silicaţii obişnuiţi, silicaţii schimbători de cationi sînt nişte silicoaluminaţi, în care cationul alcalin Na sau K nu este legat direct la acidul silicic, cum este cazul silicaţilor, ci aşa după cum este redat în formula structurală,



unde Me poate fi metal alcalin sau alcalino-teros

este legat prin intermediul unei punţi de aluminiu şi de oxigen, datorită căreia cationul din oxidul de aluminiu se schimbă uşor cu alţi cationi. Acesta este cazul zeoliţilor naturali ca: natrolita, cabazita, analcita ş. a.

Zeoliţii naturali posedă însă o capacitate de schimb relativ mică. Mult mai bine, din acest punct de vedere, se comportă zeoliţii artificiali, cunoscuţi sub numele de *permutiţi*, preparaţi pentru prima dată în anul 1905 [2].

Primii permutiţi erau însă prea puţin rezistenţi şi se dezagregau după cîteva regenerări. De aceea, prin anii 1923 — 1924, a început să se utilizeze pămînturile naturale îmbunătăţite prin tratare, cum sînt glauconiţii, care sînt foarte rezistenţi. Prin aceasta s-a putut face un progres considerabil în procedeele de permutaţie. În acest sens, cercetătorii sovietici W. Tsernov şi W. Ostafiev [3] au dat o metodă de epurare a apelor, cu ajutorul *vermiculitei* (un silicoaluminat hidratat de fier şi magneziu) care este un schimbător de baze natural care se găseşte în regiunea Uralilor.

Aceste procedee au făcut epocă pînă în anul 1930, cînd metodele de preparare a zeoliţilor artificiali (a permutiţilor) au fost perfecţionate, în scopul de a li se da o rezistenţă mecanică şi chimică mai mare, încît actualmente, prin calităţile lor, permutiţii sînt, chiar după apariţia răşinilor schimbătoare de ioni şi a sulfocarbonilor, încă foarte utilizaţi, pentru că sînt capabili să reţină cantităţi foarte impor-

tante de calciu şi de magneziu şi mai cu seamă pentru că prepararea lor necesită materii prime mai ieftine şi mai accesibile.

Prepararea permutiţilor anorganici se face după două procedee principale: *pe cale uscată*, adică prin topire la temperatură ridicată (peste 1300°C) a unui amestec dozat de cuarţ caolin (feldspat) sau bauxită şi carbonat sau sulfat de sodiu; şi *pe cale umedă*, adică prin precipitarea unei soluţii de aluminat de sodiu sau o sare de aluminiu, cu ajutorul unei soluţii de silicat de sodiu, cînd se obţine silicoaluminat de sodiu capabil să schimbe cationii; sau de asemenea prin tratarea alcalină sau acidă a zgurilor de la furnalele înalte şi a cimenturilor Portland [4], sau în fine, plecînd de la silicaţi naturali sau artificiali, aduşi în soluţie cu ajutorul acizilor slabi, apoi precipitaţi sub forma de silicoaluminaţi [5].

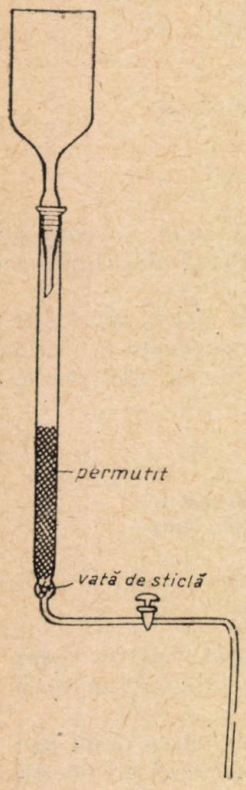


Fig. 1

Din lipsa unui cuptor pentru temperatură înaltă, cu ajutorul căruia am fi putut încerca prepararea permutiţilor prin topire, am trecut la prepararea permutiţilor pe cale umedă.

Prin faptul însă, că literatura referitoare la prepararea permutiţilor pe această cale, se rezumă mai mult la patente şi prin urmare dă prea puţine indicaţii de preparare, iar la încercarea ce am făcut-o de a-i prepara urmînd aceste indicaţii [6], [7], [8], [9], am obţinut permutiţi de calitate inferioară ca putere de schimb sau chiar neutilizabili, datorită faptului că se obţin în stare pulverulentă, a trebuit să trecem la studierea condiţiilor de obţinere a permutiţilor după procedeul prin precipitare.

Ţinînd seamă de compoziţia cunoscută a zeoliţilor artificiali, a căror formulă este: x, $SiO_2.Al_2O_3.Na_2O.yH_2O$ (unde x = 3—4, iar y = 4—5), am luat în studiu factorii care pot avea influenţă în procesul de formare a permutiţilor, pe care i-am pus în evidenţă prin încercări prealabile.

În felul acesta am studiat:

1. Modul de adăugare (deodată sau treptat) a soluţiei de silicat de sodiu peste soluţia de sulfat de aluminiu sau de aluminat de sodiu.
2. Mediul în care trebuie făcută precipitarea.
3. Concentraţia soluţiilor.
4. Influenţa cantităţii de silicat de sodiu în raport cu cantitatea de sare de aluminiu.
5. Timpul de reacţie.
6. Temperatura de precipitare.
7. Influenţa adăugării sărurilor de sodiu asupra activităţii permutiţilor.
8. Influenţa alcalinităţii remanente în precipitat, asupra activităţii permutitului.
9. Forma sub care trebuie supus la uscare precipitatul de silicoaluminat obţinut (în vederea obţinerii unui produs rezistent la sfărîmare).
10. Temperatura de uscare a silicoaluminatului.

Ca materii prime, în obţinerea permutiţilor am folosit sulfatul de aluminiu, aluminatul de sodiu şi silicatul de sodiu, produse ce se prepară la noi în ţară.

Capacitatea de schimb a permutiţilor obţinuţi a fost determinată prin trecerea printr-o cantitate de permutit cunoscută (5 g), pusă într-un tub de sticlă, a unui

volum măsurat dintr-o soluție de referință, avînd un conținut de săruri de calciu și de magneziu, ce corespunde la 20° duritate $CaCO_3$. După trecerea peste permutit, cu o viteză de circa 4 cm³/minut, s-a determinat duritatea soluției dedurizate, cu ajutorul unei soluții titrate de săpun, iar puterea de schimb a fost exprimată în cm³ de soluție dedurizată pînă la 0°, 0,5°, 1° și 3° duritate, de către 1 g de permutit.

De asemenea capacitatea de schimb a mai fost exprimată în milivali de Ca reținuți de 1 g de permutit.

Încercările au fost făcute cu ajutorul aparatului din figura 1.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Încercările noastre de preparare a permutiților din sulfat de aluminiu au dus la rezultate nesatisfăcătoare. Astfel, precipitarea unei soluții de 10% sulfat de aluminiu, pînă cînd mediul este neutru, cu ajutorul unei soluții de silicat de sodiu, a dat un permutit cu următoarea capacitate de schimb: 1 g permutit dedurizează pînă la 0° duritate: 234 cm³ soluție de referință.

După regenerarea cu soluție de clorură de sodiu: 1 g permutit dedurizează pînă la 0° duritate: 300 cm³ soluție de referință.

La precipitarea soluției de sulfat de aluminiu pînă la mediu acid (pH = 5,5—6), se obține un permutit cu aspect sticlos, rezistent, din care

1 g permutit dedurizează pînă la:

0°	30 cm³ soluție de referință	sau reține 0,12 milivali Ca
0,5°	38 cm³ soluție de referință	sau reține 0,15 milivali Ca
1,0°	45 cm³ soluție de referință	sau reține 0,17 milivali Ca
3,0°	120 cm³ soluție de referință	sau reține 0,25 milivali Ca

Nu se regenerează și nu se activează prin tratare cu soluție de clorură de sodiu.

În cazul cînd precipitarea soluției de sulfat de aluminiu se face pînă la mediu alcalin (pH = 8,5—9), se obține un produs cu aspect mat, porțelanos, compact, rezistent la sfărîmare, avînd următoarea capacitate de schimb:

1 g permutit dedurizează pînă la:

0°	330 cm³ soluție de referință	sau reține 1,32 milivali Ca
0,5°	350 cm³ soluție de referință	sau reține 1,38 milivali Ca
1,0°	370 cm³ soluție de referință	sau reține 1,47 milivali Ca
3,0°	410 cm³ soluție de referință	sau reține 1,61 milivali Ca

Deci este un permutit cu o capacitate de schimb mai bună și care se poate regenera cu clorură de sodiu.

Mediul acid are deci o influență defavorabilă în formarea permutiților.

Cu aceste încercări am trecut la prepararea permutiților din aluminat de sodiu și silicat de sodiu. Aluminatul de sodiu a fost obținut din sulfat de aluminiu, cu ajutorul soluției de hidroxid de sodiu.

În acest procedeu am urmărit factorii enunțați mai sus și am constatat că ei stau la baza preparării permutiților.

S-a lucrat cu soluții de aluminat de concentrații 4—13% și soluții de silicat de concentrații 7—24%.

S-a constatat că agitarea și mai cu seamă momentul în care se face agitarea, în timpul precipitării, are o deosebită importanță. Acest lucru reiese din tablourile nr. 1 și 2.

Tabloul nr.1

Permutit obţinut din soluţie 8,5 % aluminat şi 7 % silicat de sodiu, cu agitare

1 g permutit dedurizează pînă la:

0°	580—600 cm³ soluţia de referinţă	sau reţine 2,32—2,40 milivali Ca
0,5°	620—700 cm³ soluţia de referinţă	sau reţine 2,47—2,79 milivali Ca
1,0°	640—710 cm³ soluţia de referinţă	sau reţine 2,54—2,83 milivali Ca
3,0°	700—770 cm³ soluţia de referinţă	sau reţine 2,74—3,06 milivali Ca

Tabloul nr. 2

Acelaşi permutit obţinut ca în tabloul nr. 1, însă fără agitare

1 g permutit dedurizează pînă la:

0°	300—400 cm³ soluţie de referinţă	sau reţine 1,20—1,60 milivali Ca
0,5°	380—440 cm³ soluţie de referinţă	sau reţine 1,60—1,75 milivali Ca
1,0°	470—500 cm³ soluţie de referinţă	sau reţine 1,85—2,00 milivali Ca
3,0°	540—540 cm³ soluţie de referinţă	sau reţine 2,09—2,20 milivali Ca

Permutiţii obţinuţi aplicînd agitarea în timpul preparării lor, sînt mai compacţi şi mai rezistenţi decît cei obţinuţi fără agitare.

În ceea ce priveşte influenţa proporţiei de silicat asupra capacităţii de schimb, aceasta se poate vedea din tabloul nr. 3.

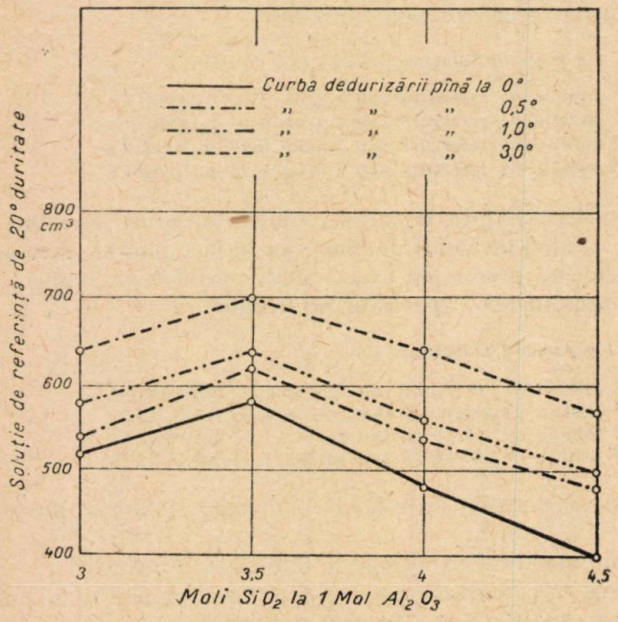


Fig. 2

Din tabloul nr. 3 ca şi din diagrama din figura 2 se constată că cei mai activi permutiţi sînt acei în a căror moleculă proporţia de SiO_2 faţă de Al_2O_3 este de 3—4 moli SiO_2 la 1 mol Al_2O_3. Un raport de SiO_2/Al_2O_3 mai mare de 4, duce la permutiţi cu activitate de schimb mai scăzută, ca urmare a micşorării (a unei diluări) a numărului grupelor active (—O—Al—ONa) în molecula permutiţilor.

Aceeaşi influenţă o are, la prepararea permutiţilor, folosirea soluţiilor mai concentrate de silicat de sodiu faţă de concentraţia soluţiei de aluminat. Acest lucru se poate vedea din tabloul nr. 4 ca şi din diagrama corespunzătoare (fig. 3).

Şi aici, scăderea activităţii permutiţilor se datoreşte, ca şi la încercările arătate în tabloul nr. 3 şi în diagrama din figura 2, creşterii proporţiei de SiO_2 faţă de Al_2O_3, în molecula permutiţilor.

Dacă se măreşte însă cantitatea de aluminat faţă de cea de silicat, se obţine un permutit cu o mai bună capacitate de schimb (tabloul nr. 5 şi diagrama din figura 4).

Tabloul nr. 3

Influența proporției de silicat, față de cea de aluminat, asupra capacității de schimb a permutitului

Numărul de moli SiO_2 față de 1 mol Al_2O_3			
3 mol SiO_2	3,5 mol SiO_2	4 mol SiO_2	4,5 mol SiO_2
1 g permutit dedurizează pînă la:			
0° . . . 520	580—600	480—520	400 cm³ soluție de referință
0,5° . . . 540	620—700	540—620	480 cm³ soluție de referință
1,0° . . . 580	640—710	560—640	500 cm³ soluție de referință
3,0° . . . 660	700—770	640—700	570 cm³ soluție de referință
sau 1 g permutit reține pînă la:			
0° . . . 2,08	2,32—2,48	1,76—2,08	1,60 milivali Ca
0,5° . . . 2,16	2,47—2,83	2,15—2,47	1,91 milivali Ca
1,0° . . . 2,30	2,54—2,83	2,22—2,54	1,98 milivali Ca
3,0° . . . 2,55	2,74—3,06	2,49—2,75	2,17 milivali Ca

Tabloul nr. 4

Influența concentrației soluției de silicat de sodiu, față de aceea a aluminatului de sodiu, asupra capacității de schimb a permutiților

Concentrația soluției de silicat de sodiu		
7%	11%	24%
Concentrația soluției de aluminat de sodiu: 8,5%		
1 g permutit dedurizează pînă la:		
0° . . . 580—600	480—550	400 cm³ soluție de referință
0,5° . . . 620—700	510—575	440 cm³ soluție de referință
1,0° . . . 640—710	540—600	460 cm³ soluție de referință
3,0° . . . 700—770	600—672	520 cm³ soluție de referință
sau 1 g permutit reține pînă la:		
0° . . . 2,32—2,48	1,92—2,20	1,60 milivali Ca
0,5° . . . 2,47—2,79	2,03—2,29	1,75 milivali Ca
1,0° . . . 2,54—2,83	2,15—2,39	1,85 milivali Ca
3,0° . . . 2,74—3,06	2,35—2,64	1,98 milivali Ca

Tabloul nr. 5

Influența concentrației soluției de aluminat de sodiu utilizată în prepararea permutiților, asupra activității acestora

Concentrația soluției de aluminat:		
4,25%	8,50%	12,7%
Concentrația soluției de silicat: 7%		
1 g permutit dedurizează pînă la:		
0° 160	500	660 cm³ soluție de referință
0,5° 200	620	680 cm³ soluție de referință
1,0° 280	640	700 cm³ soluție de referință
3,0° 360	700	730 cm³ soluție de referință
sau 1 g permutit reține pînă la :		
0° 0,64	2,32	2,64 milivali Ca
0,5° 0,79	2,47	2,71 milivali Ca
1,0° 1,09	2,54	2,78 milivali Ca
3,0° 1,36	2,74	2,88 milivali Ca

În ceea ce priveşte *timpul* necesar reacţiei pentru obţinerea de permutiţi cu o bună capacitate de schimb, aceasta se poate vedea atît din tabloul nr. 6, cît şi din diagrama din figura 5, unde se constată că pentru soluţii mai diluate de silicat şi aluminat, timpul optim de reacţie este de maximum o oră. Prelungirea timpului de reacţie nu prezintă avantaje.

Pentru soluţii mai concentrate, gelul de silicoaluminat apare cu întîrziere (viteza de reacţii mai mici, ca urmare a unei difuziuni mai încete a silicatului în masa de reacţie), încît prelungirea timpului de reacţie are aici o acţiune favorabilă asupra capacităţii de schimb a permutiţilor, după cum se poate constata din tabloul nr. 7.

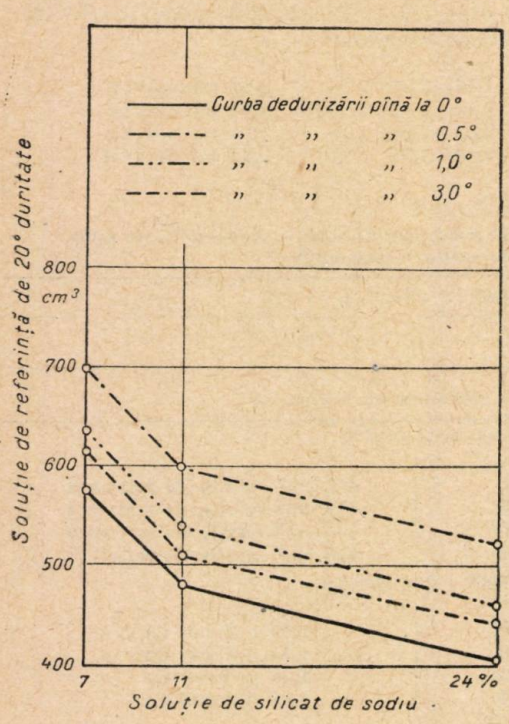


Fig. 3

Încercările de mai sus au fost făcute la temperatura ordinară.

Pentru a se constata *acţiunea temperaturii* asupra capacităţii de schimb a permutiţilor, am făcut precipitarea acestora la temperaturile de 50°C, 80°C şi la fierbere.

Temperatura pînă la 50°C s-a dovedit a avea o acţiune favorabilă în formarea permutiţilor. Aceasta se constată din datele tabloului nr. 8.

La temperatura mai mare de 50°C se obţin de asemenea permutiţi cu o bună activitate, însă sînt în stare pulverulentă şi nu pot fi utilizaţi ca atare în practica dedurizării, decît numai dacă sînt transformaţi ulterior în granule rezistente la sfărîmare.

Precipitarea la cald prezintă avantajul că necesită, pentru formarea permutitului, un timp mai scurt decît la temperatura ordinară, după cum se poate constata din tabloul nr. 9.

Şi aici agitarea, şi mai cu seamă faza, din procesul de formare a permutitului, la care trebuie aplicată agitarea, are tot atîta importanţă ca şi prepararea la temperatura obişnuită.

Influenţa sărurilor de sodiu în prepararea permutiţilor asupra activităţii acestora

Literatura indică în procedeul de preparare a permutiţilor prin precipitarea sărurilor de aluminiu cu ajutorul silicatului de sodiu influenţa prezenţei sărurilor de sodiu.

Pentru a constata această influenţă, în încercările noastre am plecat de la un aluminat de sodiu preparat de noi, liber de alte săruri de sodiu. Acesta, tratat cu silicat de sodiu, dă un permutit cu o capacitate de schimb foarte mică, aşa după cum se poate constata din tabloul nr. 10.

Dacă precipitarea se face după ce se adaugă la soluţia de aluminat o sare de sodiu, de exemplu carbonat de sodiu, se obţin produse cu o foarte bună activitate de schimb, aşa după cum se arată în tabloul nr. 11.

Tabloul nr. 6

Influența timpului de reacție asupra activității inițiale a permutiților obținuți din soluții de aluminat de sodiu 8,5%, silicat de sodiu 11%

0,0 h	0,5 h	1,0 h	2,0 h	4,0 h	6,0 h
1 g permutit dedurizează, la timpul de reacție în ore					
400	400	390	360	320	289 cm³ soluție tip, până la 0° durit.
430	425	420	380	360	378 » » » » » 0,5° »
440	440	460	400	380	422 » » » » « 1,0° »
550	600	550	470	540	600 » » » » » 3,0° »
sau 1 g permutit reține până la:					
1,60 miliv.	1,60 miliv.	1,52 miliv.	1,44 miliv.	1,28 miliv.	1,15 miliv. până la 0° duritate
1,71 »	1,65 »	1,67 »	1,52 »	1,43 »	1,50 miliv. până la 0,5° duritate
1,75 »	1,75 »	1,82 »	1,59 »	1,51 »	1,67 miliv. până la 1,0° duritate
2,12 »	2,29 »	2,15 »	1,83 »	2,05 »	2,27 miliv. până la 3,0° duritate

Tabloul nr. 7

Influența timpului de reacție asupra capacității de schimb a permutiților preparați din soluții mai concentrate de silicat de sodiu 26,7%

Timpul de reacție: 1 h	4 h
1 g permutit dedurizează până la:	
0° 260	460 cm³ soluție de referință
0,5° 300	470 cm³ soluție de referință
1,0° 420	490 cm³ soluție de referință
3,0° 580	650 cm³ soluție de referință
sau 1 g permutit reține până la:	
0° 1,04	1,81 milivali Ca
0,5° 1,19	1,88 milivali Ca
1,0° 1,65	1,96 milivali Ca
3,0° 1,78	2,55 milivali Ca

Tabloul nr. 8

Capacitatea de schimb a permutiților obținuți la temperatura de 50° C din silicat de sodiu 7% și aluminat de sodiu 8,5%

1 g permutit dedurizează până la:

0° . . . . . 500—600 cm³ soluție de referință sau reține 2,00—2,40 miliv. Ca
0,5° . . . . . 520—640 cm³ soluție de referință sau reține 2,08—2,55 miliv. Ca
1,0° . . . . . 530—690 cm³ soluție de referință sau reține 2,11—2,77 miliv. Ca
3,0° . . . . . 650—750 cm³ soluție de referință sau reține 2,52—2,95 miliv. Ca

Cînd se foloseşte aluminatul de sodiu rezultat din acţiunea carbonatului de sodiu în exces, asupra hidroxidului de aluminiu, se obţine un permutit cu o capacitate de schimb şi mai bună.

Întrucît în industria chimică din ţara noastră se prepară aluminatul de sodiu din bauxită, cu ajutorul carbonatului de sodiu, ca produs intermediar în fabricarea sulfatului de aluminiu, aluminatul de sodiu astfel obţinut poate să constituie o materie primă importantă în fabricarea permutiţilor.

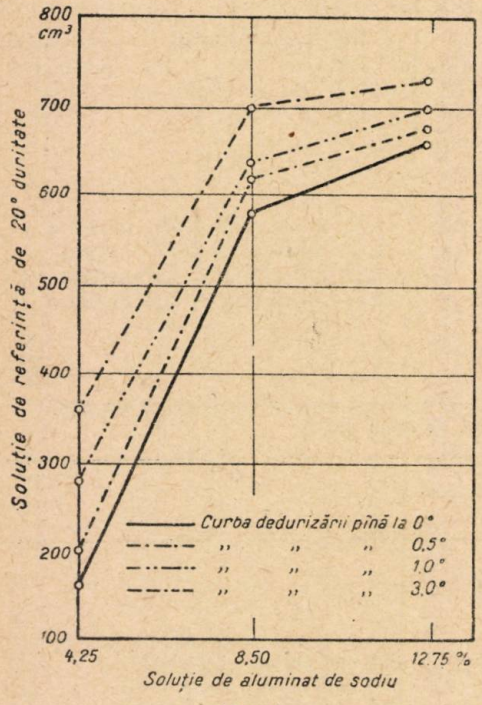


Fig. 4

De asemenea precipitarea aluminatului în prezenţa sulfatului de sodiu permite obţinerea de permutiţi, cu o bună activitate de schimb dar inferioară celor obţinuţi cu ajutorul carbonatului de sodiu, după cum se constată din tabloul nr. 13.

Dacă la prepararea permutitului se foloseşte aluminatul de sodiu obţinut din sulfat de aluminiu, fără ca hidroxidul respectiv să mai fie purificat de sărurile de sodiu care rezultă la preparare, atunci adăugarea unei noi cantităţi de săruri de sodiu, ridică în mod sensibil capacitatea de schimb a permutitului după cum reiese din tabloul nr. 14.

Cînd precipitarea se face la cald, capacitatea de schimb a permutiţilor obţinuţi este şi mai mare.

Influenţa temperaturii de uscare a gelului de permutit asupra activităţii permutiţilor

Temperatura la care se usucă gelul după obţinerea sa are o deosebită importanţă asupra capacităţii de schimb a permutitului rezultat. În tabloul nr. 15 se poate vedea această influenţă a temperaturii de uscare.

De aici se constată că permutiţii sînt sensibili la acţiunea temperaturii ridicate.

Influenţa alcalinităţii remanente în gel asupra activităţii permutiţilor

Gelurile care mai conţin oarecare alcalinitate, dau la uscare permutiţi cu aspect mat şi care cu timpul se acoperă cu un strat friabil şi fără activitate de schimb. Din tabloul nr. 16 se poate constata acest efect al alcalinităţii.

Rezultatele obţinute de noi arată că acţiunea alcalinităţii nu duce la obţinerea de permutiţi cu o bună activitate de schimb şi rezistenţă la sfărîmare, aşa cum indică literatura [8].

Comportarea la regenerare a permutiţilor obţinuţi de noi

În general, permutiţii obţinuţi după încercările noastre se regenerează foarte bine cu soluţie de clorură de sodiu. După regenerare, activitatea acestor permutiţi

Tabloul nr. 9

Acțiunea temperaturii asupra timpului de formare a permutiților preparați din silicat de sodiu 7% și aluminat de sodiu 8,5%

Temperatura de precipitare:	
20°C	50°C
Durata necesară a formării gelului de permutit:	
1 h	5 min

1 g permutit dedurizează până la:

0° 600	600 cm³ soluție de referință
0,5° 640	620 cm³ soluție de referință
1,0° 690	640 cm³ soluție de referință
3,0° 750	700 cm³ soluție de referință

sau 1 g permutit reține până la:

0° 2,40	2,40 milivali Ca
0,5° 2,49	2,43 milivali Ca
1,0° 2,70	2,49 milivali Ca
3,0° 2,85	2,66 milivali Ca

Tabloul nr. 10

Permutit liber de alte săruri de sodiu

1 g permutit dedurizează până la:

0° . . . . . 260 cm³ soluție de referință sau reține până la 1,04 milivali Ca
0,5° . . . . . 280 cm³ soluție de referință sau reține până la 1,12 milivali Ca
1,0° . . . . . 300 cm³ soluție de referință sau reține până la 1,19 milivali Ca
3,0° . . . . . 360 cm³ soluție de referință sau reține până la 1,39 milivali Ca

Tabloul nr. 11

Influența prezenței carbonatului de sodiu, în prepararea permutiților

Proporția față de aluminat a carbonatului de sodiu adăugat:	
50%	138%

1 g permutit dedurizează până la:

0° 500	580 cm³ soluție de referință
0,5° 520	680 cm³ soluție de referință
1,0° 530	707 cm³ soluție de referință
3,0° 650	740 cm³ soluție de referință

sau 1 g permutit reține până la:

0° 2,00	2,32 milivali Ca
0,5° 2,08	2,46 milivali Ca
1,0° 2,11	2,49 milivali Ca
3,0° 2,52	2,57 milivali Ca

creşte încă faţă de activitatea iniţială. Aceasta se poate constata şi din diagramele 2 şi 3 din această lucrare.

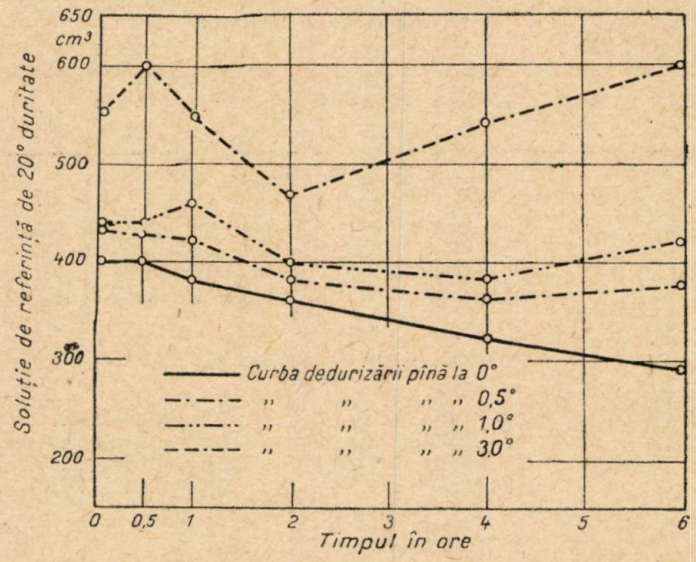


Fig. 5

Ca termen de comparaţie, în aprecierea activităţii permutiţilor preparaţi de noi, am luat un permutit de import (de asemenea un silicoaluminat de sodiu), peste care am trecut aceeaşi soluţie de referinţă utilizată la permutiţii noştri. Rezultatele sînt date în tabloul nr. 17 şi în diaframa din figura 6.

Tabloul nr. 12

Activitatea permutitului obţinut din aluminat de sodiu rezultat din acţiunea carbonatului de sodiu asupra Al (OH)$_3$

1 g permutit dedurizează pînă la:

0°	700 cm³ soluţie de referinţă sau reţine	2,85 milivali Ca
0,5°	720 cm³ soluţie de referinţă sau reţine	2,93 milivali Ca
1,0°	730 cm³ soluţie de referinţă sau reţine	2,96 milivali Ca
3,0°	780 cm³ soluţie de referinţă sau reţine	3,13 milivali Ca

Tabloul nr. 13

Capacitatea de schimb a permutitului obţinut prin precipitarea aluminatului de sodiu, în prezenţa de Na_2SO_4 (138% Na_2SO_4, faţă de aluminat)

1 g permutit dedurizează pînă la:

0°	460 cm³ soluţie de referinţă sau reţine	1,84 milivali Ca
0,5°	480 cm³ soluţie de referinţă sau reţine	1,91 milivali Ca
1,0°	500 cm³ soluţie de referinţă sau reţine	1,99 milivali Ca
3,0°	560 cm³ soluţie de referinţă sau reţine	2,15 milivali Ca

Tabloul nr. 14

Influența adăugării de sulfat de sodiu, în prepararea de permutiți de aluminat care conține deja săruri de sodiu, prin prepararea sa din sulfat de aluminiu

Proporția față de aluminat a sulfatului de sodiu adăugat: 47%	94%
1 g permutit dedurizează pînă la:	
0° 500	600 cm³ soluție de referință
0,5° 520	620 cm³ soluție de referință
1,0° 540	640 cm³ soluție de referință
3,0° 650	720 cm³ soluție de referință
sau 1 g permutit reține pînă la:	
0° 2,00	2,40 milivali Ca
0,5° 2,08	2,46 milivali Ca
1,0° 2,15	2,53 milivali Ca
3,0° 2,52	2,82 milivali Ca

Tabloul nr. 15

Influența temperaturii de uscare a gelului asupra capacității de schimb a prmutiților

Uscarea gelului la temperatura de: 30—50°C	100°C *)
1 g permutit dedurizează pînă la:	
0° 500	450 cm³ soluție de referință
0,5° 600	460 cm³ soluție de referință
1,0° 610	470 cm³ soluție de referință
3,0° 680	510 cm³ soluție de referință
sau 1 g permutit reține pînă la:	
0° 2,24	1,80 milivali Ca
0,5° 2,39	1,84 milivali Ca
1,0° 2,43	1,88 milivali Ca
3,0° 2,67	2,01 milivali Ca

*) Menținut la această temperatură încă 6 ore după uscare.

Tabloul nr. 16

Influența alcalinității remanente asupra capacității de schimb a permutiților

1 g permutit liber parțial de alcalinitate	liber total
dedurizează pînă la:	
0° 400	553 cm³ soluție de referință
0,5° 425	580 cm³ soluție de referință
1,0° 525	592 cm³ soluție de referință
3,0° 650	650 cm³ soluție de referință
sau reține pînă la :	
0° 1,60	2,21 milivali Ca
0,5° 1,70	2,33 milivali Ca
1,0° 1,74	2,39 milivali Ca
3,0° 2,16	2,58 milivali Ca

Tabloul nr. 17

Activitatea de schimb şi comportarea la regenerare a permutitului de import

	Înainte regenerare	După
	1 g permutit dedurizează pînă la:	
0°	340	500 cm³ soluţie de referinţă
0,5°	520	530 cm³ soluţie de referinţă
1,0°	540	550 cm³ soluţie de referinţă
3,0°	670	650 cm³ soluţie de referinţă
	sau 1 g permutit reţine pînă la:	
0°	1,36	2,00 milivali Ca
0,5°	2,06	2,11 milivali Ca
1,0°	2,13	2,19 milivali Ca
3,0°	2,57	2,53 milivali Ca

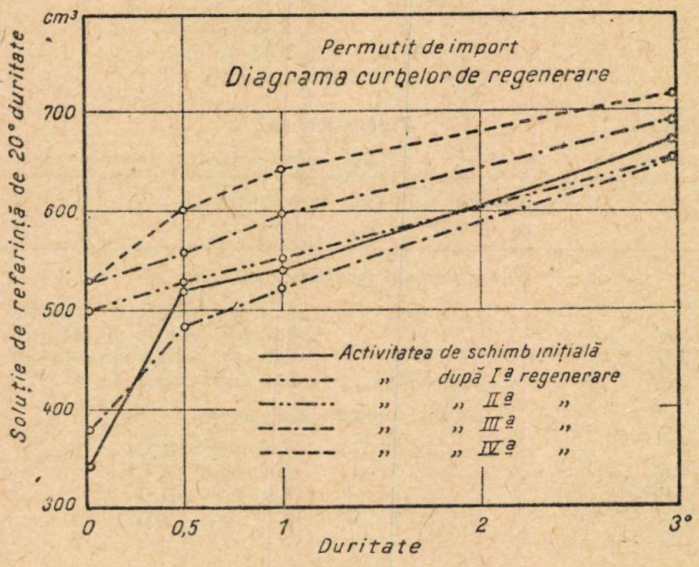


Fig. 6

În tabloul nr. 18 şi în diagramele din figurile 7 şi 8 dăm rezultatele încercărilor asupra activităţii de schimb şi a regenerării cîtorva permutiţi preparaţi de noi.

Tabloul nr. 18

Activitatea de schimb şi comportarea la regenerare a cîtorva permutiţi preparaţi în încercări proprii

	Înainte regenerare	După
	1 g permutit dedurizează pînă la:	
0°	380—600	500—620 cm³ soluţie de referinţă
0,5°	400—640	580—650 cm³ soluţie de referinţă
1,0°	420—660	600—680 cm³ soluţie de referinţă
3,0°	560—690	650—730 cm³ soluţie de referinţă
	sau 1 g permutit reţine pînă la:	
0°	1,52—2,40	2,00—2,48 milivali Ca
0,5°	1,60—2,55	2,32—2,80 milivali Ca
1,0°	1,67—2,67	2,38—2,96 milivali Ca
3,0°	1,91—2,73	2,55—3,13 milivali Ca

Aceste date arată că permutiții obținuți prin precipitare au o capacitate de schimb cel puțin tot atît de bună ca și a permutiților anorganici de import.

Cantitatea totală de săruri adsorbită de 1 g de permutit este de 0,83 g, exprimată sub forma de CO_3Ca, sau 0,348 g cationi de calciu.

Exprimate în milivali, avem:

1 g permutit adsoarbe 17,4 milivali CO_3Ca sau 17,4 milivali cationi de calciu.

Caracteristicile fizice ale acestor permutiți

Permutiții preparați în condițiile arătate mai sus, se prezintă sub formă de bucăți avînd aspectul de gel uscat cu reflexe de sidef. Prin umectare devin parțial translucizi. Se obțin de asemenea permutiți cu aspect sticlos.

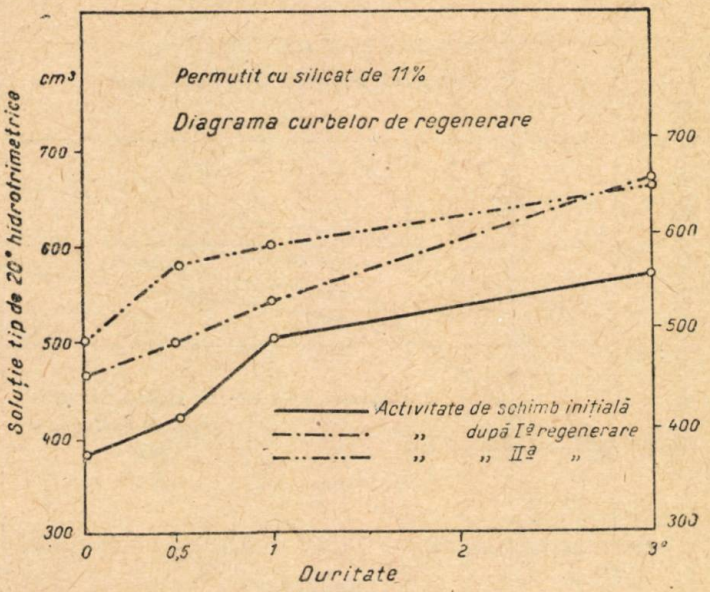


Fig. 7

Culoarea variază, după puritatea materiilor prime, de la alb cu ușoară nuanță albăstruie, spre gălbui. Cîteodată au o nuanță ușor verzuie.

Au suficientă rezistență la sfărîmare, iar datorită porozității, ei posedă o mare putere de adeziune la umiditate (se lipesc puternic de limbă).

Permutiții au o structură sticloasă, au o porozitate mai mică, o mai slabă putere de adeziune și prin urmare și o putere de schimb mai mică.

Densitatea permutiților obținuți de noi este de 2,34 — 2,41. Aceea a permutitului de import, obținut prin topire, este de 2,30, densitatea dată de literatură fiind de 2,122 și 1,7—2,2 [8].

Zeoliții naturali au o densitate de 2,05—2,16 pentru cabazită, 2,2—2,5 pentru natrolit și 2,5 pentru thomsomitul din Urali.

Greutatea volumetrică (greutatea în kg/m.³) a permutiților cu o granulație de 1—2,5 mm, așa cum se utilizează în dedurizarea apelor, variază după modul de preparare. Astfel, permutiții din aluminați de sodiu (obținuți din sulfat de aluminiu)

au o greutate volumetrică de 450—500 kg/m³; cei preparaţi din hidroxid de aluminiu (prin faza de aluminat) au greutatea volumetrică de 600—700 kg/m³.

Permutiţii preparaţi la cald au o greutate volumetrică mai mică: 400—500 kg/m³ pentru permutiţii preparaţi la 50°C şi aproximativ 375 kg/m³ pentru cei preparaţi la 80°C.

Compoziţia chimică

Pentru a cunoaşte compoziţia chimică a permutiţilor obţinuţi în încercările noastre, s-a făcut analiza la 3 probe de permutiţi. Alegerea acestor probe s-a făcut ţinîndu-se seama de cantitatea de silicat de sodiu utilizată la precipitare.

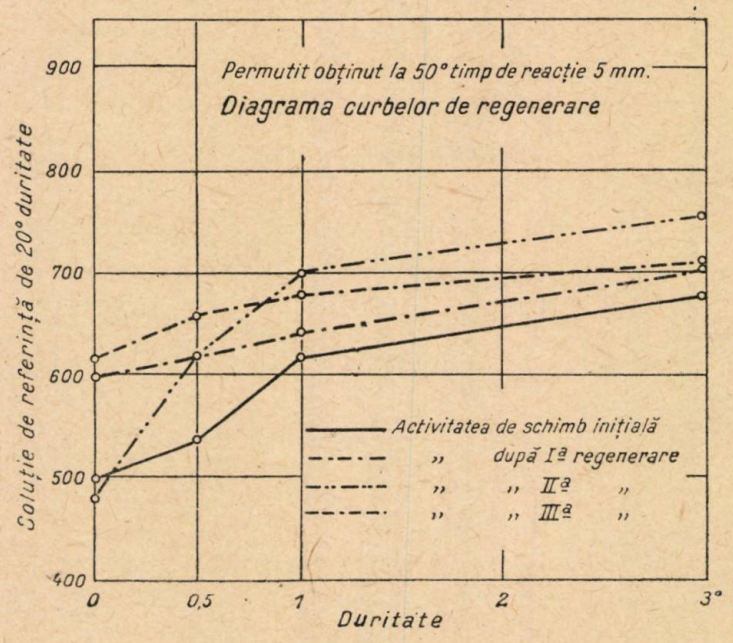


Fig. 8

Iată rezultatele acestor analize:

1. Analiza unui permutit obţinut la precipitarea aluminatului cu o cantitate de silicat de sodiu corespunzătoare proporţiei de 3 mol SiO_2 la 1 mol Al_2O_3:

SiO_2	44,10%
Al_2O_3	23,36%
Na_2O	13,81%
H_2O	18,50%

Exprimate în molecule gram, aceste date reprezintă:

SiO_2	0,735 mol
Al_2O_3	0,229 mol
Na_2O	0,2227 mol
H_2O	1,028 mol

Raportate la 1 mol Al_2O_3 avem:

$$SiO_2 = \frac{0,735}{0,229} = 3,2 \text{ mol}$$

$$Al_2O_3 = \frac{0,229}{0,229} = 1,00 \text{ mol}$$

$$Na_2O = \frac{0,2227}{0,229} = 0,972 \text{ mol}$$

$$H_2O = \frac{1,028}{0,229} = 4,5 \text{ mol}$$

Prin urmare compoziția acestui permutit este:

$$3,2\ SiO_2 . Al_2O_3 . 0,972\ Na_2O . 4,5\ H_2O$$

2. Analiza permutitului obținut prin precipitarea cu o cantitate de silicat de sodiu corespunzătoare proporției moleculare de 3,5 mol SiO_2 la 1 mol Al_2O_3:

SiO_2	45,10%
Al_2O_3	22,70%
Na_2O	13,44%
H_2O	18,50%

Exprimate în molecule gram:

SiO_2	0,751 mol
Al_2O_3	0,2225 mol
Na_2O	0,2167 mol
H_2O	1,030 mol

Raportate la 1 mol Al_2O_3, avem:

SiO_2	3,37 mol
Al_2O_3	1,00 mol
Na_2O	0,973 mol
H_2O	4,60 mol

Compoziția acestui permutit este deci:

$$3,4\ SiO_2 . Al_2O_3 . 0,973\ Na_2O . 4,6\ H_2O$$

3. Permutit preparat la temperatura de 50°C cu silicat de sodiu în proporție de 3,5 mol la 1 mol Al_2O_3:

SiO_2	44,68%
Al_2O_3	23,00%
Na_2O	13,72%
H_2O	18,39%

Exprimate în molecule gram:

SiO_2	0,743 mol
Al_2O_3	0,225 mol
Na_2O	0,221 mol
H_2O	1,020 mol

Raportate de 1 mol Al_2O_3:

SiO_2	3,3 mol
Al_2O_3	1,0 mol
Na_2O	0,982 mol
H_2O	4,5 mol

Potrivit acestor date, compoziţia permutitului analizat este:

3,3 $SiO_2.Al_2O_3.0{,}982\ Na_2O.4{,}5\ H_2O$

Aceste rezultate analitice arată că permutiţii obţinuţi în condiţiile indicate mai sus au o compoziţie în care, în general la 1 mol Al_2O_3 corespund 3,0—3,5 mol SiO_2.1,0 mol Na_2O şi 4,5—5 mol H_2O.

Pentru permutiţii obţinuţi prin topire, literatura [11] dă următoarea compoziţie.

$$3\ SiO_2.\ Al_2O_3.\ Na_2O.\ 4H_2O$$

CONCLUZII

Din încercările de mai sus, asupra preparării de permutiţi anorganici, rezultă următoarele consideraţii:

1. Este posibilă prepararea de permutiţi anorganici în ţara noastră, deoarece industria din R.P.R. produce tocmai materiile prime necesare unei astfel de fabricaţii.

2. Permutiţii preparaţi în condiţiile arătate au o capacitate de schimb tot atît de bună ca şi a permutiţilor anorganici pe care astăzi îi importăm.

3. La prepararea permutiţilor anorganici prin precipitare, trebuie luaţi în consideraţie o serie de factori de care se constată că depinde obţinerea de permutiţi de bună calitate. Printre aceşti factori menţionăm:

a) Compoziţia moleculară a permutiţilor obţinuţi, adică proporţia de SiO_2 faţă de cea de Al_2O_3 care la rîndul ei depinde de cantitatea de silicat de sodiu utilizată, faţă de cantitatea de aluminat de sodiu şi de concentraţia soluţiilor de silicat şi aluminat de sodiu.

b) Temperatura la care se face precipitarea silicoaluminatului de sodiu.

c) Prezenţa sărurilor de sodiu la precipitare.

d) Agitarea în timpul formării precipitatului.

e) Timpul de reacţie.

f) Gradul de alcalinitate al precipitatului ce urmează să fie supus uscării.

g) Temperatura de uscare a precipitatului.

Institutul de chimie, Secţia de chimie generală, Academia R.P.R., Filiala Cluj.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРМУТИТОВ ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе авторы исследуют условия изготовления применяемых в промышленности пермутитов, каковые в РНР пока еще приобретаются путем импорта.

Принятый способ изготовления состоит в осаждении растворов сернистого алюминия или алюмината натрия при помощи силиката натрия.

Сырье, необходимое для изготовления пермутитов, а именно боксит, углекислый натрий, силикат натрия и серная кислота, отечественного происхождения.

Ввиду того, что в литературе встречаются лишь немногие указания, касающиеся изготовления пермутитов, авторы изучили факторы, влияющие на получение силикоалюмината натрия: взбалтывание во время реакции, концентрацию растворов, количество добавляемого силиката натрия, щелочность или кислотность среды, в которой происходит осаждение, наличие солей натрия, температуру и влияние избытка щелочности при высушивании осадка и проч.

Изучение этих факторов дало возможность выяснить условия изготовления пермутитов, обладающих большой способностью обмена.

PRÉPARATION DES PERMUTITES ANORGANIQUES À PARTIR DE MATIÈRES PREMIÈRES INDIGÈNES

(RÉSUMÉ)

Dans ce travail, les Auteurs étudient les conditions de la préparation des permutites utilisés dans l'industrie, produits qui, dans ce pays, sont, pour le moment, procurés par importation.

Le procédé de préparation adopté est celui par voie humide, c'est-à-dire par précipitation des solutions de sulfate d'aluminium ou d'aluminate de sodium, à l'aide du silicate de sodium.

Les matières premières nécessaires à la préparation du permutite sont de provenance indigène: la bauxite, le carbonate de sodium, le silicate de sodium et l'acide sulfurique.

Etant donné que la littérature ne donne que peu d'indications sur la préparation des permutites, on a étudié ici les facteurs qui exerceraient de l'influence pour l'obtention du silico-aluminate de sodium: l'agitation pendant la réaction, la concentration des solutions, la quantité de silicate de sodium ajouté, le caractère basique ou acide du milieu de la précipitation, la température à laquelle la précipitation a lieu, la présence des sels de sodium, la température et l'influence de l'excés de l'alcalinité pendant le séchage du précipité, etc.

L'étude de ces facteurs a permis de trouver les conditions pour la préparation der permutites ayant une bonne capacité d'échange.

BIBLIOGRAFIE

1. J. T. Way, J. Roy. Agr. Soc. Eng. 1850, vol. 11, p. 313; 1852, vol. 13, p. 123.
2. Gans R., C. 1905, vol. II, p. 928, pat. german 174047; C. 1905, vol. II, p. 1731.
3. W. Tsernov şi W. Ostafiev, C. 1935, vol. II, p. 2291, pat. sovietic 39685.
4. C. A. 1951, vol. 45, p. 990.
5. C. 1952, vol. I, p. 2905.
6. Chim. et Ind. 1943, vol. 49, nr. 2, p. 87.
7. C. 1921, vol. I, p. 791, pat. englez 10809/1914.
8. Chemical Engeneering, 1949, vol. 56, nr. 9.
9. C. 1942, vol. II, p. 444, pat. francez 869675.
10. Z. Elektrochem., 1919, vol. 25, p. 322; 1920, vol. 26, p. 474.
11. Z. Anorg. Chem., 1931, p. 358.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 3-4, 1954

CÎTEVA DATE ASUPRA COMPOZIŢIEI BENZINEI OBŢINUTE LA CRACAREA ULEIULUI DE PARAFINĂ, CU AJUTORUL CLORURII DE ALUMINIU ÎN STARE NĂSCÎNDĂ

DE

M. DIMA

Comunicare prezentată în şedinţa din 20 ianuarie 1954.

Utilizarea drept catalizator a clorurii de aluminiu în stare născîndă se cunoaşte încă din 1895, cînd cercetătorul rus K. Ratjivanoski [1] o obţine din acţiunea acidului clorhidric gazos, asupra şpanului de aluminiu.

Procedeul este reluat în anul 1949, de către cercetătorii sovietici B. N. Doljev şi N. A. Kucinimarova [2] şi aplicat la transformarea hidrocarburilor grele în produse uşoare.

În cracarea făcută de noi, clorura de aluminiu în stare născîndă am obţinut-o prin acţiunea acidului clorhidric gazos şi uscat, asupra aluminiului activat cu mercur [3].

Într-o lucrare anterioară, intitulată *Cracarea uleiului de parafină sub acţiunea clorurii de aluminiu în stare născîndă* [4] am urmărit acţiunea acestui catalizator asupra hidrocarburilor naftenice care constituie uleiul de parafină romînesc.

Analiza ciclică a acestui ulei a arătat că este constituit din hidrocarburi naftenice *biciclice* (C_nH_{2n-2}) şi din hidrocarburi naftenice *triciclice* (C_nH_{2n-4}), cu predominanţa acestora din urmă şi că în structura lor, ele conţin 42 % cicluri şi 58 % catene parafinice legate la aceste cicluri; în ulei, hidrocarburi parafinice libere (parafină) se găsesc sub formă de urme [4].

Din această cracare au luat naştere produse lichide uşoare şi mici cantităţi de gaze. S-a stabilit randamentul de transformare al hidrocarburilor polinaftenice conţinute în ulei, în produse lichide uşoare (benzine) şi de asemenea, în linii mari, felul hidrocarburilor conţinute în produsele rezultate. În felul acesta s-a constatat că, atunci cînd cracarea, sub acţiunea clorurii de aluminiu în stare născîndă se face la temperatura de 200-230°, produsele lichide rezultate sînt constituite din hidrocarburi parafinice (în cea mai mare parte de structură izoparafinică, produsul fiind uşor atacat de acidul azotic fumans, de acidul clorsulfonic şi de pentaclorura de stibiu) [5] [6] şi [7], din hidrocarburi naftenice monociclice şi dintr-o foarte mică cantitate (circa 1 %) hidrocarburi aromatice şi numai urme de hidrocarburi olefinice (stabilite cu ajutorul cifrei de iod).

De asemenea s-a mai constatat că, atunci cînd procesul cracării este condus la temperatură mai ridicată (peste 250°C), se obţin hidrocarburi aromatice în pro-

porţie mai mare. De remarcat este că fracţiunea care la cracare distilă între 280 şi 340°, deşi are un conţinut în hidrocarburi aromatice de 4—6,2%, totuşi are greutatea specifică şi indicele de refracţie mai mici, iar punctul de anilină mai ridicat decît cel al fracţiunilor ce distilă la temperatura sub 280°C, de unde rezultă că sub acţiunea catalizatorului şi a temperaturii, are loc o distrugere a ciclului naftenic, cu formarea de hidrocarburi parafinice.

Tot în lucrarea amintită mai sus [4] s-a identificat printre hidrocarburile aromatice ce iau naştere de la această cataliză, prezenţa: benzenului, toluenului, m.- şi p.- dimetilbenzenului, trimetilbenzenului şi anume a izomerilor 1.2.4. trimetilbenzenul şi 1.3.5. trimetilbenzenul, în continuare prezenţa probabilă a m.- şi p.- metil-etil-benzenului.

În lucrarea de faţă, s-a urmărit identificarea şi a celorlalte hidrocarburi mai caracteristice ce constituie produsele rezultate de la cracarea hidrocarburilor polinaftenice (ce constituie uleiul de parafină romînesc) şi în special s-a urmărit identificarea hidrocarburilor naftenice ce rezultă din această transformare.

Am amintit mai sus, că produsul rezultat din această cataliză este format în majoritatea sa din hidrocarburi parafinice şi naftenice şi din mici cantităţi de hidrocarburi aromatice.

Este bine cunoscut modul de acţiune al clorurii de aluminiu în prealabil preparată, asupra diferitelor serii de hidrocarburi.

Astfel, sub acţiunea acestui catalizator hidrocarburile parafinice suferă o scindare moleculară, o izomerizare [8], [9], [10] şi o ciclizare prin dehidrogenare [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17] şi [8].

În ceea ce priveşte hidrocarburile naftenice, ele sînt supuse următoarelor transformări sub acţiunea clorurii de aluminiu:

— Scindarea sau detaşarea catenelor parafinice de la nucleul naftenic; izomerizarea hidrocarburilor naftenice cu 6 atomi de carbon în ciclu, în naftene monociclice cu 5 atomi de carbon în ciclu ca de exemplu trecerea ciclohexanului în metilciclopentan [18]; transformarea ciclohexanului în hidrocarburi ciclopentanice [19], formarea de pentametilene la cracarea decahidronaftalinei [20]*), [21]; izomerizarea ciclohexanului în metilciclopentan şi m.-dimetilciclohexan [14].

— Izomerizarea ciclopentanelor în ciclohexane [18]; izomerizarea dimetil 1. 1.-ciclopentanului în metilciclohexan [22], [23], [24], [25].

— Ruperea ciclurilor naftenice monociclice, cu formarea de hidrocarburi parafinice [9], [18], [20]*, [21].

— Transformarea hidrocarburilor naftenice policiclice, în naftene monociclice [20]** [21].

— Dehidrogenarea hidrocarburilor ciclohexanice, cu formarea de hidrocarburi aromatice [14] şi [4].

Pentru ca să putem constata modul cum a acţionat clorura de aluminiu în stare născîndă asupra hidrocarburilor polinaftenice, produsele rezultate de la cataliza uleiului de parafină, la temperatura de 200—230°, au fost supuse, după îndepărtarea hidrocarburilor aromatice şi olefinice (prin tratare cu acid sulfuric de 98 %) unei îngrijite fracţionări. În primul rînd, produsul liber de hidrocarburi aromatice şi olefinice, spălat şi uscat pe clorură de calciu, a fost supus unei prealabile fracţionări la o coloană Glinski cu 4 bule, separîndu-l în 3 fracţiuni între limite mai mari de distilare: pînă la 65°C, de la 65 la 150° şi peste 150°C.

*) p. 751.
**) p. 753.

Primele două fracțiuni au fost supuse separat, la o fracționare cu ajutorul unei coloane Vigreux de 0,80 m înălțime, separîndu-le, prima în 8 fracțiuni, iar a doua în 16 fracțiuni, avîndu-se în vedere limitele de distilare a hidrocarburilor naftenice mai caracteristice, presupuse ca existente în produsul de cercetat.

Fracțiunile obținute au fost supuse la două rectificări pe sodiu metalic, la coloana Vigreux, iar o rectificare mai fină s-a făcut la o coloană Robert, cu umplutură și manta cu vid.

Deși condensarea produselor distilate s-au făcut la refrigerent răcit cu apă de la gheață, totuși din cauza marii volatilități a produsului, pierderile s-au ridicat la circa 6 % din totalul produsului.

Fracțiunilor astfel obținute li s-au determinat în primul rînd greutatea specifică și indicele de refracție, iar rezultatele acestor determinări sînt date în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Fracțiunile de la distilarea benzinei provenită de la cracarea uleiului de parafină

Limitele de distilare a fracțiunilor °C	Procentajul fracțiunilor % g	Greutatea specifică la 20°C	Indicele de refracție la 20°C	Limitele de distilare a fracțiunilor °C	Procentajul fracțiunilor	Greutatea specifică la 20°C	Indicele de refracție la 20°C
Pînă la 22	2,47	0,6072*)	1,3532*)	94— 98	4,00	0,7275	1,4058
22—26	4,12	0,6089*)	1,3537*)	98—103	6,41	0,7353	1,4091
26—28	1,80	0,6162*)	1,3551*)	103—110	8,03	0,7439	1,4132
28—32	2,47	0,6200*)	1,3570*)	110—115	5,73	0,7471	1,4150
32—38,5	1,86	0,6248	1,3587	115—119	6,13	0,7513	1,4173
38,5—45,0	0,29	0,6384	1,3635	119—124	5,91	0,7562	1,4196
45—55	0,19	0,6558	1,3705	124—129	5,80	0,7613	1,4220
55—65	6,75	0,6625	1,3762	129—136	2,68	0,7637	1,4237
65—70	3,40	0,6790	1,3830	136—142	3,22	0,7667	1,4257
70—75	1,65	0,6981	1,3911	142—146	2,36	0,7715	1,4278
75—83	3,03	0,7112	1,3970	146—149	1,34	0,7757	1,4300
83—89	4,30	0,7151	1,3992	peste 149	6,12	0,8098	1,4453
89—94	5,85	0,7215	1,4024				

*) Determinate la 12,5°C.

Dacă se iau în considerație fracțiunile din tabloul nr. 1 ce distilă pînă la 45°C și ne referim la hidrocarburile naftenice cu punctul de fierbere pînă la această temperatură, cum ar fi dimetilciclopropanele, metil- și etilciclopropanul, constatăm că ele au greutatea specifică cuprinsă între 0,66 și 0,69, iar indicele de refracție de 1,36-1,38, deci cu mult mai mari ca ale fracțiunilor obținute de noi, ce distilă pînă la 45°C, a căror greutate specifică este cuprinsă între 0,6072 și 0,6384 iar indicele de refracție de 1,3532—1,3635. Aceasta dovedește că fracțiunile din această limită de distilare, fracțiuni ce distilă pînă la 45°C, sînt formate exclusiv din hidrocarburi parafinice. Astfel, potrivit constantelor fizice, se poate spune că în fracțiunile ce distilă pînă la 38,5°C predomină *pentanele*. Constantele fizice date de literatură pentru aceste hidrocarburi sînt $d_{20°} = 0,6134—0,6262$ și $n_D^{20°} = 1,3530—1,3574$.

Cea mai mare parte din fracțiunea 26-32° distilă în jurul temperaturii de 28°, ceea ce ar indica prezența *izopentanului* (metil-2-butan, cu p.f. 28°, $d_{20°} = 0,6197$ și $n_D^{20°} = 1,3584$).

În fracțiunea 32-38,5°C s-ar găsi probabil *pentanul normal* (cu p.f. 36°, $d_{20°} = 0,6262$ și $n_D^{20°} = 1,3574$).

De asemenea fracţiunea ce distilă între 45 şi 55°C, avînd greutatea specifică de 0,6558 şi indicele de refracţie 1,3705, arată lipsa hidrocarburilor naftenice şi în special a *ciclopentanului* care are p.f. = 50°, $d_{20°} = 0,7454$ şi $n_D^{20°} = 1,4064$.

În această fracţiune, ca şi în fracţiunea următoare, ce distilă de la 55 la 65°, predomină hidrocarburile parafinice şi în special *hexanele* cu următoarele constante fizice indicate de literatură: $d_{20°} = 0,6493-0,6640$ şi $n_D^{20°} = 1,3690-1,3750$.

Cît priveşte fracţiunea 55-65°C care prin proporţia cu care ia parte la produsul total este cea mai reprezentativă, cea mai mare parte din ea distilînd între 59 şi 63°C, conţine probabil *izohexane* (metil - 2. pentan şi metil-3. pentan).

Într-adevăr, fracţiunea ce distilă între 59 şi 61°C are $d_{20°} = 0,6561$ şi $n_D^{20°} = 1,3749$ (izohexanul are p.f. 61°C $d_{20°} = 0,6532$ şi $n_D^{20°} = 1,3715$); iar fracţiunea ce distilă între 62 şi 63°C are $d_{20°} = 0,6677$ şi $n_D^{20°} = 1,3773$ (metil-3 pentanul are p.f. 63°, $d_{20°} = 0,6640$ $n_D^{20°} = 1,3764$).

În fracţiunile ce distilă peste 65°, apar şi hidrocarburile naftenice. Aceasta se deduce din valorile constantelor fizice ale fracţiunilor, care sînt mai mari decît acelea ale hidrocarburilor parafinice, corespunzătoare acestor limite de distilare (hexanul normal, heptanele, octanele şi nonanele).

În fracţiunile ce distilă între 65 şi 150°C, am urmărit mai îndeaproape hidrocarburile naftenice. În acest scop, fracţiunilor li s-au determinat, pe lîngă celelalte constante fizice, şi *punctele de anilină*,*) din valorile cărora s-a stabilit apoi compoziţia fracţiunilor respective, în ceea ce priveşte conţinutul în naftene şi parafine.

Rezultatele sînt date în tabloul nr. 2 şi în diagrama din figura 1. Aceasta din urmă reprezintă curbele indicilor de refracţie ai greutăţilor specifice şi curbele punctelor de anilină ale fracţiunilor.

Tabloul nr. 2

Compoziţia fracţiunilor ce distilă între 65 şi 150°C ale benzinei provenite din cracarea uleiului de parafină

Limitele de distilare a fracţiunilor °C	Punctul de anilină °C	Hidrocarburi naftenice %	Hidrocarburi parafinice %
65— 70	60,20	32,40	67,60
70— 75	55,10	47,70	52,30
75— 83	54,20	*50,40*	*49,60*
83— 89	56,30	44,10	55,90
89— 94	56,60	43,20	56,80
94— 98	65,16	56,24	43,76
98—103	55,20	*60,00*	*40,00*
103—110	54,42	*63,00*	*37,00*
110—115	56,10	56,62	43,38
115—119	57,30	52,00	48,00
119—124	57,56	59,50	40,50
124—129	58,40	*64,24*	*35,76*
129—136	59,85	57,90	42,10
136—142	60,60	54,60	45,40
142—146	61,40	51,00	49,00
146—149	62,14	47,80	52,20
Peste 149	64,34	67,80	32,20

*) S-a utilizat anilină pură, proaspăt distilată de pe K_2CO_3 topit şi controlată faţă de heptanul normal pur (K a h l b a u m).

Ușoarele maxime pe care le prezintă curbele indicilor de refracție și ale greutăților specifice în dreptul fracțiunilor 70—83°C, 103—110°C și 124—129°C, se datoresc hidrocarburilor naftenice, care în aceste fracțiuni se găsesc în cantități mai mari; acest lucru se mai poate constata și din curba punctelor de anilină (unde minimele, datorită valorilor celor mai joase ale punctelor de anilină — ca urmare a conținutului ridicat de naftene — corespund maximelor de pe curbele indicilor de refracție și maximelor greutăților specifice, — datorite aceluiași conținut ridicat de naftene) precum și din datele tabloului nr. 2.

Dacă se ține seamă de temperatura de fierbere a hidrocarburilor naftenice, atunci în fracțiunile de mai sus ele ar trebui să fie repartizate cam în felul următor:

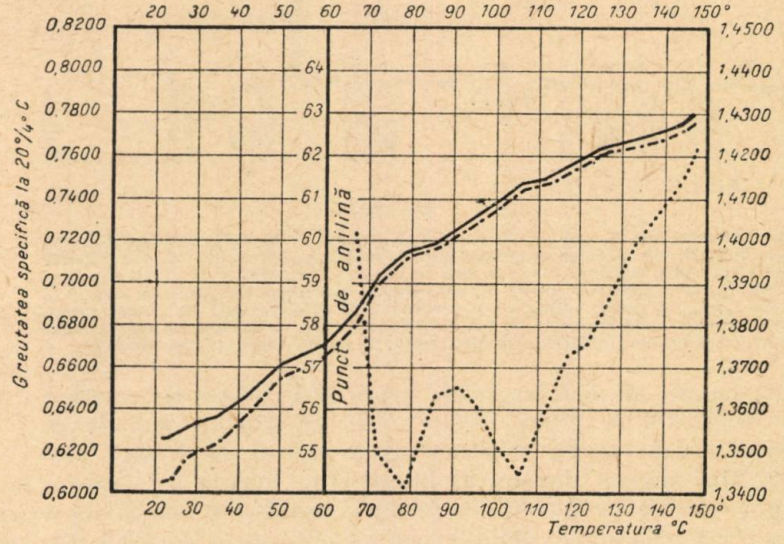


Fig. 1

——— indicele de refracție la 20°; —.—.—. greutatea specifică la 20°/4°; ..... punct de anilină.

În fracțiunea 70—75°C ar trebui să fie prezente ciclopentanele și anume metilciclopentanul (p.f. 72°C), iar în fracțiunea 75—83°C urmează să apară și hidrocarburile ciclohexanice și în special *ciclohexanul* (cu p.f. 81°C) — constantele fizice ca și punctul de anilină arată prezența necontenită a hidrocarburilor naftenice în fracțiunile ce urmează, unde ar trebui să se găsească atît ciclohexanele cît și ciclopentanele. Astfel fracțiunea 83—89°C, conține probabil *izomerii dimetil-ciclopentanului* alături de ciclohexane.

În fracțiunea 89—103°C ar trebui să se găsească heptanaftenele și anume *metilciclohexanul* (p. f. 100°C) cum și ciclopentanele, al căror punct de fierbere este cuprins în aceste limite, ca de pildă, probabil, etilciclopentanul (p. f. 101°C).

În fracțiunile 103—110°C și 110—115°C ar urma să se găsească octonaftenele și anume homologi de ai ciclopentanului ca *trimetilciclopentanele*, care distilă în aceste limite, iar în fracțiunile 119—124°C și 124—129°C ar trebui să se găsească *izomerii dimetilciclohexanului.*

În fracțiunile ce distilă între 129 și 149°C, ar trebui să se mai găsească din octonaftene dar mai cu seamă să apară nononaftenele cum sînt *trimetilciclohexanele.* Alături de hidrocarburile ciclohexanice urmează să se găsească și ciclopentanele corespunzătoare limitelor de distilare.

Pentru a confirma prezenţa hidrocarburilor naftenice, a celor mai caracteristice, menţionate mai sus şi presupuse a fi în fracţiunile amintite ne-am folosit de metoda clasică, dată de N. D. Zelinski [26], [27], [28] după care, supunînd hidrocarburile naftenice dehidrogenării catalice, naftenele cu 6 atomi de carbon în ciclu trec în hidrocarburile aromatice corespunzătoare, pe cînd hidrocarburile naftenice pentametilenice nu sînt dehidrogenate în aceleaşi condiţii de lucru.

Dehidrogenarea a fost făcută într-o aparatură adecvată (fig. 2) utilizînd drept agent catalitic azbestul platinat.

Condiţiile de lucru, precum şi activitatea catalizatorului le-am stabilit supunînd dehidrogenării ciclohexanul pur avînd indicele de refracţie la 20°C 1,4269.

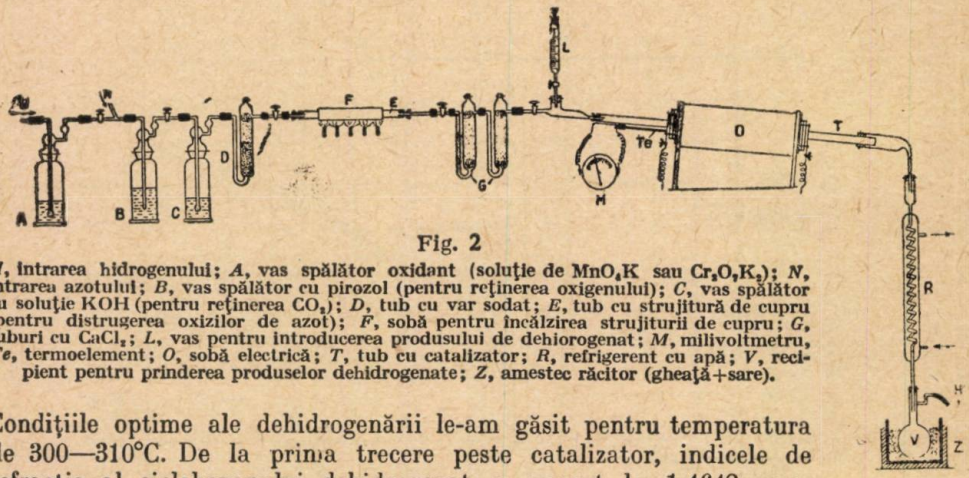


Fig. 2

H, intrarea hidrogenului; *A*, vas spălător oxidant (soluţie de MnO_4K sau $Cr_2O_7K_2$); *N*, intrarea azotului; *B*, vas spălător cu pirozol (pentru reţinerea oxigenului); *C*, vas spălător cu soluţie KOH (pentru reţinerea CO_2); *D*, tub cu var sodat; *E*, tub cu strujitură de cupru (pentru distrugerea oxizilor de azot); *F*, sobă pentru încălzirea strujiturii de cupru; *G*, tuburi cu $CaCl_2$; *L*, vas pentru introducerea produsului de dehiorogenat; *M*, milivoltmetru, *Te*, termoelement; *O*, sobă electrică; *T*, tub cu catalizator; *R*, refrigerent cu apă; *V*, recipient pentru prinderea produselor dehidrogenate; *Z*, amestec răcitor (gheaţă+sare).

Condiţiile optime ale dehidrogenării le-am găsit pentru temperatura de 300—310°C. De la prima trecere peste catalizator, indicele de refracţie al ciclohexanului dehidrogenat a crescut la 1,4642, produsul căpătînd mirosul distinct al benzenului; după a 2-a trecere, indicele de refracţie a crescut la 1,4880, iar produsul rezultat a congelat în recipientul de prindere. După a 3-a trecere, indicele de refracţie a crescut la 1,4989, ceea ce înseamnă că aproape cantitativ ciclohexanul a trecut în benzen (a cărui $n_D^{20°}$ = cca 1,50).

Trecînd la dehidrogenarea fracţiunilor rezultate din produsul de la cracarea uleiului de parafină, am stabilit că temperatura optimă de dehidrogenare este de circa 310°C, iar viteza optimă de trecere a fracţiunilor peste catalizator de 8 cm^3/oră.

La temperaturi mai mari (330°C de exemplu), activitatea catalizatorului este şi ea mai mare, însă apar hidrocarburi nesaturate, care trebuie evitate.

Controlul gradului de dehidrogenare l-am urmărit prin determinarea indicelui de refracţie al produsului după fiecare trecere peste catalizator [29].

În general, după 3—4 treceri, produsul era complet dehidrogenat.

Pentru o mai bună circulare prin tub a produselor supuse dehidrogenării şi a celor dehidrogenate, s-a trecut în timpul dehidrogenării prin tubul de cataliză un slab curent de azot purificat, cu o viteză de o bulă de gaz în timp de 5 secunde.

În fracţiunile astfel dehidrogenate, am pus în evidenţă şi am determinat hidrocarburile aromatice care au luat naştere, atît prin procedee fizice (greutate specifică şi indice de refracţie ale fracţiunilor înainte de dehidrogenare, după dehidrogenare precum şi ale aceloraşi fracţiuni după îndepărtarea hidrocarburilor aromatice rezultate de la dehidrogenare), cît şi prin procedee chimice (nitrare, oxidare etc.). Rezultatele acestor determinări sînt date în tabloul nr. 3.

Tabloul nr. 3

Constantele fizice ale fracțiunilor supuse dehidrogenării

Limita de distilare a fracțiunilor în °C	Greutatea specifică la 20° C	Indicele de refracție la 20° C	Punct de anilină °C	Greutatea specifică la 20°C	Indicele de refracție la 20°C	Greutatea specifică la 0°C	Indicele de refracție la 20°C	Punct de anilină °C
	Înainte de dehidrogenare			După dehidrogenare		După tratarea cu SO_4H_2 a fracțiunilor dehidrogenate		
65— 70	0,6829	1,3849	60,20	0,6898	1,3870	0,6800	1,3847	61,40
70— 70	0,6981	1,3911	55,10	0,7026	1,3949	0,6977	1,3910	57,00
75— 83	0,7112	1,3970	54,20	0,7214	1,4047	0,7014	1,3935	58,10
83— 89	0,7151	1,3992	56,30	0,7316	1,4106	0,7026	1,3933	62,85
89— 94	0,7215	1,4024	56,60	0,7391	1,4167	0,7054	1,3965	62,65
94— 98	0,7275	1,4058	56,16	0,7542	1,4268	0,7098	1,3964	64,40
98—103	0,7353	1,4091	55,20	0,7719	1,4362	0,7166	1,3990	64,60
103—110	0,7439	1,4132	54,42	0,7802	1,4409	0,7246	1,4053	63,00
110—115	0,7471	1,4150	56,10	0,7810	1,4411	0,7331	1,4096	62,66
115—119	0,7513	1,4173	57,30	0,7922	1,4484	0,7381	1,4120	63,60
119—124	0,7562	1,4196	57,56	0,7939	1,4487	0,7441	1,4150	63,40
124—129	0,7613	1,4220	58,40	0,8030	1,4545	0,7492	1,4175	64,60
129—136	0,7637	1,4237	59,85	0,8001	1,4521	0,7655	1,4199	64,20
136—142	0,7667	1,4257	60,60	0,7994	1,4508	0,7604	1,4223	64,30
142—146	0,7715	1,4278	61,40	0,7977	1,4481	0,7667	1,4253	64,60
146—149	0,7757	1,4300	64,34	0,7927	1,4470	0,7607	1,4239	65,00

Atît greutatea specifică, cît și indicele de refracție ale fracțiunilor supuse dehidrogenării, arată neîndoios prezența hidrocarburilor aromatice care au luat naștere din hidrocarburile naftenice monociclice, rezultate din acțiunea clorurii de aluminiu în stare născîndă asupra hidrocarburilor polinaftenice ce constituie uleiul de parafină, și prin aceasta arată și prezența hidrocarburilor naftenice în produsul rezultat de la cataliză.

De asemenea greutatea specifică, indicele de refracție și mai cu seamă punctul de anilină al fracțiunilor după îndepărtarea hidrocarburilor, indică prezența și a hidrocarburilor naftenice pentametilenice, alături de a hidrocarburilor parafinice.

Studiile cercetătorilor sovietici A. N. Sahanov și M. D. Tiliceev [30], [31] asupra cracării termice a unui ulei de vaselină rusesc, constituit în întregime din hidrocarburi naftenice și polinaftenice, cu catene parafinice laterale, au arătat că produsele rezultate sînt constituite din hidrocarburi parafinice, hidrocarburi aromatice și hidrocarburi naftenice monociclice exclusiv pentametilenice, naftenele hexametilenice (ciclohexanele) fiind numai în foarte mică cantitate.

Această lipsă a hidrocarburilor ciclohexanice o explică autorii ca fiind datorită trecerii, în timpul procesului de cracare, a hidrocarburilor ciclohexanice, în hidrocarburi aromatice.

În produsele obținute la cracarea uleiului de vaselină sub acțiunea clorurii de aluminiu în stare născîndă, hidrocarburile naftenice sînt constituite atît din pentametilene, cît și din hexametilene, pe cînd hidrocarburile aromatice se formează într-o cantitate foarte mică.

Pentru a identifica hidrocarburile aromatice ce se găsesc după dehidrogenare, în fracțiunea 75—83° C în care am presupus ca existent, în fracțiunea inițială (înainte de dehidrogenare) ciclohexanul, am supus fracțiunea (după dehidrogenare) la nitrare.

S-a obţinut în felul acesta *nitrobenzenul*, care prin reducere a fost trecut în *anilină*; de asemenea am obţinut *m. dinitrobenzenul* cu p.t. 90,5°C. În amestec cu *m. dinitrobenzenul* obţinut din benzen pur, nu a rezultat nici o depresiune a punctului de topire.

Fracţiunea 98—103°C, în care am presupus existenţa metilciclohexanului, a fost supusă, după dehidrogenare, oxidării cu o soluţie de K. MnO_4 4% la temperatura de 95°, după Ullmann şi Uzbakian [32] obţinîndu-se *acidul benzoic*, cu p.t. 121°. Acelaşi produs, cu aceleaşi constante, l-am oţinut la oxidarea în aceleaşi condiţii a toluenului pur, iar prin amestec, punctul de topire a rămas 121°C. În felul acesta, s-a pus în evidenţă prezenţa *toluenului* şi deci a metilciclohexanului din care a rezultat toluenul.

Metilciclohexanul, în fracţiunea 98—103°C a mai fost pus în evidenţă şi prin bromurarea fracţiunii înainte de dehidrogenare, după metoda dată de Gustavson [33], [34], adică prin tratarea acestor fracţiuni cu brom, în prezenţa $AlBr_3$ drept catalizator, cînd are loc formarea de derivaţi bromuraţi bine definiţi, în stare cristalină, a hidrocarburilor aromatice corespunzătoare naftenelor.

Astfel tratată, fracţiunea 98—103°C (înainte de dehidrogenare), a dat perbromuri aromatice, care după spălare cu eter şi alcool metilic şi cristalizare din toluen cald, se prezintă sub formă de ace fine, moi, albe, cu p.t. 279—280°C şi care foarte probabil sînt cristale de *pentabromtoluen* ($C_6Br_5CH_3$).

Literatura [35] şi [36] dă pentru aceste perbromuri, ca punct de topire 282—283°C, ceea ce înseamnă că produsul nostru mai conţine urme şi de alte perbromuri.

Prin bromurarea în aceleaşi condiţii a toluenului pur, am obţinut pentabromtoluenul cu p.t. 281°C. În amestec cu derivatul bromurat obţinut din fracţiunea 98—103°C nu are loc o depresiune a punctului de topire.

Acestea dovedesc că avem prezent, în fracţiunea de mai sus, *metilciclohexanul*.

Aceeaşi fracţiune, după dehidrogenare însă, supusă bromurării, a dat de asemenea perbromizi care, după purificare şi cristalizare din toluen, se topesc la 280°C; avem prin urmare pentabromtoluenul, rezultat din bromurarea toulenului provenit din metilciclohexanul existent în fracţiunea nedehidrogenată.

Fracţiunile 115—119°C, 119—124°C şi 124—129°C, după dehidrogenare, au fost cercetate în privinţa *xilenelor*, respectiv a dimetilciclohexanelor din care au rezultat prin dehidrogenare. Pentru aceasta, am folosit metoda indicată de Kijner şi Wendelstein [37], [7], după care, fracţiunile de mai sus au fost supuse sulfonării cu ajutorul acidului sulfuric monohidrat în exces. Produsele sulfonării au fost eliberate de componenţii neatacaţi şi apoi supuse hidrolizei cînd s-au obţinut xilenele care după extragere cu eter, spălare cu apă, uscare pe SO_4Na_2 anhidru şi alungarea eterului, au fost supuse cercetării. Cantitatea de xilene obţinută fiind prea mică, ne-am rezumat numai la reacţii de coloraţii caracteristice pentru xilene şi la determinări refractometrice.

Prezenţa xilenelor pe cale colorimetrică s-a determinat, punînd cîteva picături din produsul de cercetat într-o soluţie de clorură de stibiu în tetraclorură de carbon, cînd s-a obţinut o coloraţie roşu-brună intensă, caracteristică xilenelor.

Indicele de refracţie găsit este de 1,4952 la 20° C. Cum o.-xilenul are $n_D^{20°} = 1{,}5058$, m.-xilenul $n_D^{20°} = 1{,}4973$ iar p.-xitenul $n_D^{20°} = 1{,}4956$, aceasta înseamnă că produsul nostru ar fi un amestec de o. — şi p. — xilene, nu de m. — şi p. — x ilene.

După ce a fost dehidrogenată au fost supuse oxidării cu permanganat de potasiu [32] circa 15 g din fracţiunea 115—119° C. S-a obţinut un produs solid alb cu p.t. peste 320°C, constituit probabil din acizii ftalic, izoftalic sau tereftalic (corespunzători xilenelor, posibil să existe după dehidrogenare). Acest produs a fost esterificat,

fiind trecut în esterii metilici corspunzători [38]. La microscop s-au constat numai două feluri de cristale de esteri: ace lungi și cristale prismatice. Primii corespund *esterului metilic al acidului izoftalic* iar cristalele prismatice *esterului metilic al acidului tereftalic*[39]. Printr-o solvire selectivă, cu ajutorul alcoolului metilic, am separat esterul metilic al acidului izoftalic care, cristalizat din alcool etilic, se prezintă sub formă de frumoase ace lungi cu p.t. 64°.

Cristalele prismatice, insolubile în alcoolul metilic, au fost bine spălate cu alcool metilic, apoi cristalizate din alcool etilic, obținîndu-se cristale cu ester metilic ale acidului tereftalic, cu p. t. 140°C.

Ambii acizi au fost omologați cu ajutorul acizilor izoftalic și tereftalic pe care i-am preparat prin oxidarea m.-și p.-xilenului pur și pe care i-am trecut în esterii metilici corespunzători.

În felul acesta s-a confirmat prezența m.-și p.-xilenului în fracțiunile 115—129°C după dehidrogenarea lor și prin aceasta prezența m.-și p.-dimetilciclohexanelor în această fracțiune, înainte de a fi supusă dehidrogenării.

Dimetilciclohexanele au mai fost identificate și prin bromurarea fracțiunilor 115—124°C și 124—129°C nedehidrogenate, cu ajutorul bromului și $AlBr_3$, cînd s-au obținut abundente depozite de derivați bromurați care, purificați cu benzen și alcool metilic și apoi cristalizați din benzen cald, se prezintă sub formă de mici ace albe, cu p.t. 247°C pentru perbromizii din fracțiunea 115—124°C, pentru cei din fracțiunea 124-129°C. Este probabil un amestec de derivați m.-tetrabromxilen $C_6Br_4(CH_3)_2$ 1.3. —și p.-tetrabromxilen. -$C_6Br_4(CH_3)_2$ 1.4. Conform indicațiilor din literatură [40] m.-tetrabromxilenul se topește la 241°C iar p.-tetrabromxilenul la 252-253°C. Am avea așa dar în fracțiunile 115—124°C și 124—129°C un amestec din ambii izomeri și deci în aceste fracțiuni ar fi prezenți dimetil 1.3. -și dimetil 1.4 -ciclohexanul.

Derivații bromurați pe care i-am obținut la bromurarea m.-xilenului pur, au p.t. 241—242°C, iar cei obținuți de la bromurarea p.-xilenului pur au p.t. 253°C.

Fracțiunile de mai sus au fost supuse bromurării și după dehidrogenarea lor s-a obținut de la fracțiunea 119—124°C perbromizi cu p.t. 245—246°C, iar de la fracțiunea 124—129°C perbromizi cu p. t. 246°C, deci un amestec de m.-și p.-tetrabromxilene.

Deci și pe această cale, a bromurării, se confirmă prezența izomerilor m.-și p.-dimetilciclohexanelor în produsul rezultat de la cracarea catalitică a uleiului de parafină.

Probabil că acestor izomeri m.-și p.-dimetilciclohexanele, se datorește și prezența m. și p.-xilenelor printre hidrocarburile aromatice cercetate în lucrarea anterioară [4], provenite probabil din m.-și p.-dimetilciclohexane, prin acțiunea dehidrogenantă a clorurii de aluminiu, la temperatură mai ridicată.

Fracțiunile 136—142°C, 142—146°C și 146—149°C au fost cercetate în vederea identificării trimetilciclohexanelor. Ne-am folosit în acest scop numai de metoda bromurării. Am obținut cantități abundente de perbromizi aromatici care, eliberate de produsele vîscoase și cristalizate apoi din toluen cald, se prezintă sub formă de ace lungi, albe, mătăsoase și flexibile. Punctul de topire al acestor perbromizi este de 232°C pentru fracțiunea 136—142°C și de 227°C pentru fracțiunile 142—146°C și 146—149°C sînt constantele *tribrompseudocumolului*-$C_6Br_3(CH_3)_3$ adică izomerul tribrom-3.5.6.-trimetil 1.2.4.-benzen, pentru care literatura dă ca punct de topire: 225—226°C (Fittig) [41]; 226—227°C (N. D. Zelinski și Reformatzki) [42]; și 233°C (Jakobsen) [43].

Perbromizii preparați de noi prin bromurarea pseudocumolului pur, au ca p.t. 229—230°C.

Se deduce de aici că în produsele rezultate de la cracarea uleiului de parafină, sub acţiunea $AlCl_3$ în stare născîndă, există şi trimetilciclohexane şi anume izomerul trimetil -1.2.4. -benzen (pseudocumol).

Este posibil ca în perbromizii obţinuţi să existe şi izomerul 2.4.6.- tribrom -1.3.5. -trimetilbenzen (derivatul tribromat al mesitilenului: trimetil 1.3.5.-benzen), deoarece la identificarea hidrocarburilor aromatice, obţinute la cracarea uleiului de parafină, s-a găsit atît pseudocumolul cît şi mesitilenul [4], care probabil au rezultat din acţiunea dehidrogenantă a clorurii de aluminiu asupra trimetil 1.2.4. -ciclohexanului respectiv şi asupra trimetil 1.3.5. ciclohexanului.

Cu ajutorul datelor lor din tabloul nr. 3, s-a stabilit compoziţia chimică a fracţiunilor supuse dehidrogenării. Rezultatele sînt cuprinse în tabloul nr. 4.

Tabloul nr. 4

Compoziţia fracţiunilor stabilite pe baza hidrocarburilor aromatice rezultate de la dehidrogenare şi a punctelor de anilină ale fracţiunilor atît înainte de dehidrogenare cît şi după dehidrogenare şi îndepărtarea hidrocarburilor aromatice

Limita de distilare a fracţiunilor în °C	Hidrocarburi aromatice rezultate la dehidrogenare % g		Hidrocarburi naftenice % g		Hidrocarburi parafinice ****) % g
	Calculate prin convertirea % vol. în % g a hidrocarburilor-aromatice.	Calculate din indicele de refracţie la 20° *)	Cu 5 atomi de carbon în ciclu (Ciclopentanele) **)	Cu 6 atomi de carbon în ciclu (Ciclohexanele) ***)	
65— 70	3,14	2,73	28,00	4,40	67,60
70— 75	6,15	5,50	39,50	8,20	52,30
75— 83	15,40	13,40	33,30	17,10	49,60
83— 89	23,00	20,60	19,10	25,00	55,90
89— 94	25,20	24,00	18,75	24,45	56,80
94— 98	40,50	42,22	16,75	39,65	43,60
98—103	48,60	51,60	11,70	48,30	40,00
103—110	46,00	49,50	15,00	48,00	37,00
110—115	41,80	43,85	17,80	38,82	43,38
115—119	47,80	50,60	13,80	38,20	48,00
119—124	46,10	46,80	15,32	44,18	40,50
124—129	51,10	51,40	17,75	46,49	35,76
129—136	45,50	44,72	21,30	36,60	42,10
136—142	41,00	40,00	22,97	31,63	45,40
142—146	33,00	31,70	25,12	25,88	49,00
146—149	30,00	32,00	23,9	23,9	32,2

*) Al fracţiunilor după dehidrogenare şi din indicele de refracţie al aceloraşi fracţiuni după îndepărtarea hidrocarburilor aromatice rezultate de la dehidrogenare [43] şi [44].
**) Calculate din punctul de anilină al fracţiunilor după dehidrogenare şi îndepărtarea aromatelor rezultate (tabloul nr. 3).
***) Prin diferenţa între hidrocarburile naftenice totale (tabloul nr. 2) şi acele cu 5 atomi de carbon în ciclu.
****) Diferenţa pînă la sută.]

[CONCLUZII

Din datele analitice expuse se poate deduce că sub acţiunea clorurii de aluminiu în stare născîndă şi la temperatura de 200—230°C ,hidrocarburile polinaftenice care constituie uleiul de parafină, sînt transformate în produse lichide uşoare, de natura benzinelor, formate în majoritatea lor din hidrocarburi parafinice de structură « izo »,

din hidrocarburi naftenice monociclice hexa- și pentametilenice și foarte mici cantități de hidrocarburi aromatice.

Cînd cracarea este condusă la temperatură mai ridicată (peste 250°C) hidrocarburile aromatice apar într-o cantitate mai pronunțată.

Se constată de asemenea că fracțiunile ce rezultă la cracare la temperatură mai ridicată, de exemplu fracțiunea ce rezultă la temperatura de 280 — 340°C, au un conținut de hidrocarburi parafinice mai mare, iar acela al naftenelor mai mic decît al fracțiunilor ce iau naștere la temperaturi de cracare sub 280°C.

Creșterea conținutului de hidrocarburi parafinice se face probabil prin distrugerea hidrocarburilor naftenice.

Fracțiunea din produsul total, care distilă pînă la 65°C este constituit în întregime din hidrocarburi parafinice, cea mai mare parte din ele fiind de structură izoparafinică.

În fracțiunile ce distilă peste 65°C apar hidrocarburile naftenice; fracțiunea cuprinsă între 65 și 150°C conține atît hidrocarburi ciclohexanice (de la ciclohexan și pînă la trimetilciclohexane), cît și hidrocarburi ciclopentanice (de la metilciclopentan și pînă la pentametilenele superioare, corespunzătoare fracțiunilor ce distilă pînă la 180°C).

În fracțiunile ce distilă peste 150°C, predomină hidrocarburile pentametilenice.

Ținînd seama de compoziția de mai sus a produselor obținute la cataliză, cum și de faptul că uleiul de parafină supus cracării este constituit din hidrocarburi naftenice policiclice cu catene laterale parafinice, se poate deduce că acțiunea clorurii de aluminiu în stare născîndă asupra acestor hidrocarburi, s-a manifestat în modul următor:

1. Prin transformarea hidrocarburilor naftenice policiclice, cu 6 atomi de carbon în ciclu, în hidrocarburi naftenice monociclice, de asemenea cu 6 atomi de carbon în ciclu.

2. Prin izomerizarea hidrocarburilor ciclohexanice monociclice în hidrocarburi ciclopentanice monociclice.

3. Prin formrea de hidrocarburi parafinice, care are loc:

a) la ruperea catenelor laterale de la ciclurile naftenice și polinaftenice.

b) într-o mică măsură prin ruperea ciclurilor naftenice.

Mai departe, acțiunea clorurii de aluminiu în stare născîndă se manifestă:

4. Prin scindarea și izomerizarea hidrocarburilor parafinice la hidrocarburi izoparafinice.

5. Formarea de hidrocarburi aromatice prin dehidrogenarea hidrocarburilor ciclohexanice.

6. Eventual formarea de hidrocarburi naftenice prin dehidrogenare și ciclizare.

Toate acestea arată că nu există o deosebire esențială calitativă a modului de acțiunea a $AlCl_3$ în stare născîndă, față de $AlCl_3$ gata preparată.

Faptul că $AlCl_3$ în stare născîndă ia naștere în însăși masa substanței asupra căreia va reacționa, face ca în aceste condiții ea să posede o mai mare capacitate de reacție decît $AlCl_3$ gata preparată.

De asemenea, prin faptul că odată cu clorura de aluminiu se formează (din acțiunea HCl asupra aluminiului) și hidrogen în stare născîndă și deci capabil de reacții, mediul fiind deci reductor, ia naștere o mai energică acțiune de cracare, cu un randament mai ridicat de produse lichide saturate, decît în cazul clorurii de aluminiu obișnuite.

Institutul politehnic Iași, Laboratorul de chimie și tehnologia combustibililor lichizi

НЕСКОЛЬКО ДАННЫХ О СОСТАВЕ БЕНЗИНА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ КРЕКИНГЕ ПАРАФИНОВОГО МАСЛА ПРИ ПОМОЩИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ В МОМЕНТ ЕГО ВЫДЕЛЕНИЯ

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Настоящая работа является второй частью одной из предыдущих работ, в которой исследовалось действие хлористого алюминия (в момент выделения) на полинафтеновые углеводороды из парафинового масла, при температуре 200—340°. Был определен выход бензина, полученного из превращения парафинового масла, а также было установлено, что под действием хлористого алюминия полинафтеновые углеводороды при 200 и 230° превращаются в парафиновые углеводороды, большей частью изопарафиновой структуры. При более высоких температурах (250—340°) образующееся количество ароматических углеводородов больше (6—7%).

Были найдены: бензол, толуол, *m*-и *p*-ксилены, мезитилены, *m*- и *p*-метилэтилбензол и псевдокумол.

В данной работе были найдены наиболее типичные нафтеновые углеводороды, образующиеся при каталитическом расщеплении полинафтеновых углеводородов при 200—230°. С этой целью был использован метод каталитической дегидрогенизации академика Зелинского, после чего при 300° нафтеновые моноциклические углеводороды с циклом в 6 атомов углерода переходят в соответствующие ароматические, по отождествлению которых определяются нафтеновые углеводороды, из которых они произошли.

Установлено наличие следующих циклогексановых углеводородов: циклогексан, метилциклогексан, *m*- и *p*-диметилциклогексан и 1,2,4-триметилциклогексан. Было также установлено наличие нафтеновых углеводородов с 5 атомами углерода, образующихся одновременно с гексанафтенами.

ОБЪЯСНЕНИЕ РИСУНКОВ

Рис. 1. — ——— показатель рефракции при 20° —·—·— удельный вес при 20°/4°. - - - анилиновая точка.

Рис. 2. — *H* — доступ водорода. *A* — окисляющий сосуд-промыватель (раствор MnO_4K или $Cr_2O_7K_2$), *B* — сосуд-промыватель с пирозолом (для удержания кислорода), *N* — доступ азота. *C* — сосуд-промыватель с раствором KOH (для удержания CO_2), *D* — трубка с натриевой известью, *E* — трубка с медными опилками (для выделения окисей азота), *F* — печь для нагревания медных опилок. *G* — трубки с $CaCl_2$. *L* — сосуд для введения дегидрогенизируемого вещества. *M* — милливольтметр. *Te* — термоэлемент. *O* — электрическая печь. *T* — трубка с катализатором. *R* — водяной охладитель, *V* — приемник для захвата продуктов дегидрогенизации, *Z* — охлаждающая смесь (лед с солью).

QUELQUES DONNÉES CONCERNANT LA COMPOSITION DE LA BENZINE OBTENUE DU CRACKING DE L'HUILE DE PARAFFINE À L'AIDE DU CHLORURE D'ALUMINIUM À L'ÉTAT NATIF

(RÉSUMÉ)

Cette Note représente la seconde partie d'un travail antérieur, ayant pour but l'étude de l'action du chlorure d'aluminium à l'état natif sur les hydrocarbures polynaphténiques de l'huile de paraffine, à la température de 200°— 340°.

Dans l'ouvrage cité on avait établi le rendement en benzines obtenues par la transformation de l'huile de paraffine ; on avait également constaté que, sous l'action du chlorure d'aluminium, à la température de 200°—230°, les hydrocarbures polynaphténiques sont transformés en hydrocarbures paraffiniques (pour la plupart à structure isoparaffinique), en hydrocarbures naphténiques monocyclés et en de petites quantité d'hydrocarbures aromatiques. A des températures plus élevées (250°—340°), la quantité d'hydrocarbures aromatiques formés est plus importante (6—7 %). Dans le mélange de ces hydrocarbures on a pu identifier: le benzène, le toluène, le méta- et le para-xylène, le mésithylène, le méta-et le para-méthyle-éthylbenzène et le pseudo-cumol.

Dans ce travail, on a identifié les hydrocarbures naphténiques les plus caractéristiques, formés par la destruction catalytique des hydrocarbures polynaphténiques, à 200°-230°. On a utilisé dans ce but, la méthode de déhydrogénation catalytique à l'amiante platinée, élaborée par l'académicien N. D. Zélinsky, selon lequelle les hydrocarbures naphténiques monocyclés, contenant 6 atomes de carbone dans le noyau, se transforment à 300° en hydrocarbures aromatiques correspondants. L'identification de ces derniers permet de déduire les hydrocarbures naphténiques dont ils proviennent par déhydrogénation. On a établi de cette manière la présence des hydrocarbures cyclohexaniques suivants: cyclohexane, méthylcyclohexane, m-p-diméthylcyclohexane et triméthyl-1, 2, 4-cyclohexane. On a également établi la présence des hydrocarbures naphténiques, à 5 atomes de carbone dans le noyau, formés en même temps que les hexanaphtènes, dans cette réaction catalytique.

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Trait continu: indice de réfraction à 20^0; points-tirets: poids spécifique à $20^0/4^0$; pointillé: point d'aniline.

Fig. 2. — *H*, accès de l'hydrogène; *A*, vase de lavage oxydant (solution de MnO_4K ou de $Cr_2O_7K_2$); *N*, accès de l'azote; *B*, vase de lavage au pyrazol pour retenir l'oxygène); *C*, vase de lavage (solution de KOH—pour l'élimination du CO_2—); *D*, tube contenant de la chaux sodée; *E*, tube contenant de la limaille de cuivre (pour l'élimination des oxydes d'azote); *F*, fourneau servant à chauffer la limaille de cuivre ;*G*, tubes contenant du $CaCl_2$; *L*, vase pour l'introduction du produit destiné à la déshydrogénation; *M*, millivoltmètre; *Te*, thermo-élément; *O*, fourneau électrique; *T*, tube contenant le catalyseur; *R*, réfrigérant à eau; *V*, récipient destiné à recevoir les produits déhydrogénés; *Z*, mélange réfrigérant (glace pilée et sel de cuisine).

BIBLIOGRAFIE

1. K. Ratjivanoski, Ber. dtsch. chem. Ges., 1895, vol. 28, p. 1135—1140.
2. P. Neesen, Ber. dtsch. chem. Ges., 1895, vol. 28, p. 1321.
3. C. Otin u. M. Dima, Oel und Kohle, 1942, t. 38, p. 332.
4. A. Scharschmidt, Petroleum, 1932, t. 26, nr. 12, p. 1.

5. A. Scharschmidt u. M. Mardev, Z. angew. Chem., 1933, t. 10, p. 151.
6. P. S. Paniutin i E. N. Firsanova, Chim. Tverd. Topliva, 1935, 6.191, p. 811—814.
7. V. Grignard et R. Stratford, C. R. Acad. Sci. Paris, 1924, t. 178, p. 2149.
8. C. D. Neniţescu u. A. Drăgan, Ber. dtsch. chem. Ges., 1933, t. 66 B, p. 1892.
9. G. Calingaert a. H. A. Beatty, J. Amer. Chem. Soc., 1936, t. 58, p. 51.
10. — J. Amer. Chem. Soc., 1935, t. 57, p. 959.
11. A. D. Petrow, A. P. Meschtscheriakow u. D. N. Andrejew, Ber. dtsch. chem. Ges., 1935, t. 68, p. 1.
12. B. L. Moldavski, M. V. Kobiliskaia i S. E. Livşiţ, J. Obşcei himii, 1935, t. 5, p. 1791.
13. V. N. Ipatiew, V. S. Komarewski u. A. V. Grosse, C., 1935, t. I, p. 894.
14. — J. Amer. Chem. Soc., 1936, t. 28, p. 461.
15. Ipatiew u. A. V. Grosse, C., 1936, t. II, p. 290.
16. C. D. Neniţescu, Z. angew. Chem., 1939, t. 52, p. 231.
17. C. D. Neniţescu u. I. P. Cantuniari, Ber. dtsch. chem. Ges., 1933, t. 66, p. 1097.
18. M. B. Turowa-Pollak, Ber. dtsch. chem. Ges., 1935, t. 68, p. 1781.
19. N. D. Zelinski i M. B. Turova-Pollak, J. prikladnoi himii, 1934, t. 7.
20. — C., 1935, t. II, p. 2052.
21. M. B. Turova-Pollak, V. A. Adamova i E. S. Treseva, J. Obşcei himii, 1951, ed. a II-a, vol. XXI (LXXXIII), p. 250—255.
22. M. B. Turova-Pollak i sotrudniki, J. Obşcei himii, 1939, anul 9, t. 233, p. 1279 şi 2179.
23. — J. Obşcei himii, 1946, t. 16, p. 825.
24. — DAN, 1948, t. IX, nr. 5, p. 807.
25. N. D. Zelinski i sotrudniki, Jurnal russkogo fiziko-himiceskogo obşcestva, 1911, vol. 43, p. 1220.
26. — Ber. dtsch. chem Ges., 1911, t. 44, p. 3121; 1912, t. 45, p. 3678; 1923, t. 56, p. 1718; 1926, t. 59, p. 2580.
27. — Brennstoffchemie, 1932, t. 14, p. 347.
28. N. Dănăilă et Verona Stoenescu, Bull. chimie pure appl., Soc. Roum. Sciences, 1929, t. XXIX, p. 23.
29. A. N. Sachanow u. M. D. Tilitschejew, Ber. dtsch. chem. Ges., 1929, t. 62, p. 658—677.
30. — C., 1929, t. I, p. 2372.
31. F. Ullmann u. J. B. Uzbakian, Ber. dtsch. chem. Ges., 1903, t. 36, p. 1798.
32. Gustavson, Jahresber. chem., 1883, p. 593.
33. — Jurnal russkogo fiziko-himiceskogo obşcestva, 1883, p. 401.
34. A. Mihailis i E. Zilberstein, Jurnal russkogo fiziko-himiceskogo obşcestva, 1891, t. 43.
35. — Ber. dtsch. chem. Ges., 1896, t. 29, p. 732.
36. N. Kijner i G. Wendelstein, Jurnal russkogo fiziko-himiceskogo obşcestva, 1925, t. 57, p. 1—12. Trust « Anilzavodu ».
37. H. Mayer, M., 1904, t. 25, p. 1201.
38. R. Fittig, Liebigs Ann. chem., t. 153, p. 269.
39. O. Jakobsen, Ber. dtsch. chem. Ges., 1884, t. 17, p. 2378; 1885, t. 18, p. 359.
40. R. Fittig, Ann. d. Chem., 1869, t. 151, p. 267.
41. N. D. Zelinski u. A. Reformatzki, Ber. dtsch. chem. Ges., 1896, t. 29, p. 214.
42. O. Jakobsen, Ber. dtsch. chem. Ges., 1886, t. 19, p. 1222.
43. A. N. Sahanov i R. Virabianţ, Comunicarea Inst. Cercet. Petrol. « Grozneft », 1929.
44. — Petroleum, 1929, t. 25 şi 26, p. 867—882.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 3—4, 1954

DEHIDROCONVERSIA CATALITICĂ A PETROLULUI LAMPANT

DE

I. V. NICOLESCU şi ALEXE POPESCU

Comunicare prezentată în şedinţa din 20 ianuarie 1954

Într-un studiu anterior [1] am cercetat acţiunea unor catalizatori de Cr_2O_3-Al_2O_3 şi Cr_2O_3-SiO_2, asupra procesului de obţinere a unor benzine bogate în hidrocarburi aromatice din petrolul lampant, comparativ cu acţiunea catalizatorului de Al_2O_3-SiO_2 caracteristic procesului de cracare catalitică.

De asemenea în alt studiu [2], am cercetat legătura dintre unele proprietăţi fizico-chimice şi activitatea catalizatorilor de Al_2O_3-SiO_2, asupra cracării catalitice a unei motorine grele. Din aceste cercetări a rezultat:

1. Prin acţiunea combinată a catalizatorilor de cracare catalitică şi de aromatizare, se obţine o benzină bogată în hidrocarburi aromatice.

2. Cracarea catalitică cu pat fix de catalizator a unei motorine parafinoase în condiţii de temperatură ridicată (500—520°C), conduce de asemenea la o benzină bogată în hidrocarburi aromatice.

În literatură sînt cunoscute o serie de lucrări [3], [4], care urmăresc aromatizarea fracţiunilor medii de petrol, mai ales a unor fracţiuni intermediare cuprinse între benzina uşoară şi lampantul uşor, cu limite de distilare 150— 230°C.

În general, autorii ajung la concluzia că procesul de aromatizare a unor fracţiuni mai grele decît benzina decurge cu o conversie puternică, obţinîndu-se randamente mici de produse lichide şi cantităţi importante de gaze. Aceste concluzii nu sînt întotdeauna juste, după cum vom vedea din acest studiu.

Trebuie menţionat că, de fapt, obţinerea benzinelor aromatice din petrol lampant, sau motorină, este un proces mixt de cracare catalitică şi aromatizare, pe care noi îl numim « dehidroconversie catalitică » şi poate fi privit ca o nouă variantă a cracării catalitice.

Reacţiile chimice principale care se produc în acest proces sînt:

a) scindarea lanţurilor parafinice urmată de o dehidrociclizare;

b) scindarea lanţurilor grefate pe naftenele monociclice urmată de o reacţie de dehidrogenare în ciclu;

c) ruperea catenelor laterale grefate pe ciclurile monoaromatice.

Reacţiile de bază sînt cele de scindare a hidrocarburilor parafinice, de rupere a catenelor grefate pe ciclurile naftenice şi aromatice, şi cele de dehidrogenare a naftenelor.

Faptul că fracţiunile uşoare care se obţin conţin procente pînă la 20 % hidrocarburi olefinice, înseamnă că reacţiile de dehidrociclizare a radicalilor parafinici,

ce se obţin prin scindarea lanţurilor parafinice lungi, au un rol mai puţin important în acest proces.

Hidrocarburile aromatice, cu temperatura de fierbere pînă la 175°C, se obţin atît prin reacţiile de dehidrogenare a ciclului naftenic de 6 atomi de carbon dezalchilat, cît şi prin dezalchilarea parţială a hidrocarburilor aromatice monociclice, preexistente în petrolul lampant. Cum însă petrolul lampant, materie primă, conţine 17-24% hidrocarburi aromatice, dintre care o parte rămîne netransformată, înseamnă că de fapt procesul principal de formare a hidrocarburilor aromatice din benzina obţinută este cel de dezalchilare parţială (scindare) şi dehidrogenare a ciclurilor naftenice dezalchilate.

După ce vom discuta partea experimentală, vom putea analiza mai complet mecanismul acestui proces.

Se ştie că procesul de cracare catalitică se realizează în prezenţa catalizatorilor sintetici de alumo-silice, Al_2O_3-SiO_2 cu o compoziţie chimică variabilă şi anume cu procente de 5-30 % Al_2O_3 şi 95-70 % SiO_2; de asemenea se utilizează cu succes argilele bentonitice de tipul Montmorilonitului, activată termic şi chimic. Se ştie de asemenea că procesul de aromatizare care constă din dehidrociclizarea hidrocarburilor parafinice şi dehidrogenarea hidrocarburilor naftenice, se efectuează în prezenţa catalizatorilor de Cr_2O_3-Al_2O_3, MoO_3-Al_2O_3, V_2O_5-Al_2O_3.

Scopul studiului nostru a fost de a cerceta:

1. Acţiunea unor catalizatori micşti care să cumuleze procesul de cracare catalitică cu cel de aromatizare a produselor obţinute după cracarea catalitică;

2. Parametrii procesului care să realizeze un procent cît mai mare în produse lichide şi în benzină uşoară bogată în hidrocarburi aromatice.

Pentru aceasta am studiat:

a) acţiunea catalizatorilor de Al_2O_3-SiO_2 asupra petrolului lampant la diverse temperaturi şi viteze volumare;

b) acţiunea catalizatorilor de Cr_2O_3-Al_2O_3 asupra petrolului lampant la diverse temperaturi şi viteze volumare;

c) acţiunea catalizatorilor micşti Cr_2O_3-Al_2O_3-SiO_2, cît şi a catalizatorului Cr_2O_3-argilă bentonitică asupra petrolului lampant, la diverse temperaturi şi viteze volumare.

Aceşti din urmă catalizatori sînt consideraţi că pot realiza o acţiune cumulativă de cracare catalitică şi de aromatizare.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materie primă. S-a folosit ca materie primă un petrol lampant mediu cu următoarele caracteristici: $D_{15} = 0{,}8150$, $n_D^{20} = 1{,}4530$.

aromate	= 24 %
naftene	= 46,6 %
parafine	= 29,0 %
punct de anilină	= 66,4 %

Catalizatorii: 1. Catalizatorul de alumo-silice a fost preparat după metoda coprecipitării hidroxizilor coloidali, din soluţii diluate de sulfat de aluminiu şi silicat de sodiu. După precipitare, spălare şi uscare, catalizatorii au fost calcinaţi la temperatura de 540°C. Catalizatorul are următoarele proprietăţi: 11,5 % Al_2O_3; 88,15 % SiO_2; index aromatic 60-62.

2. Catalizatorii de Cr_2O_3-Al_2O_3 au fost preparaţi fie după metoda coprecipitării, fie după metoda de îmbibare a unei soluţii de CrO_3 pe alumină activată. Procentul de component activ era de 10-12 %. Catalizatorii înainte de întrebuinţare au fost calcinaţi la 600°C şi apoi reduşi într-un curent de hidrogen pur.

3. Catalizatorii ternari Cr_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 au fost preparaţi după metoda coprecipitării hidroxizilor coloidali din soluţii diluate de azotat sau clorură de crom, aluminat de sodiu sau clorură de aluminiu şi silicat de sodiu.

S-au preparat patru catalizatori cu procente variabile de SiO_2 şi anume cu 1 %, 5 %, 20 % şi 70 %. Procentul de Cr_2O_3 rămînînd acelaşi de 10—5%. După spălare şi uscare, catalizatorii au fost calcinaţi la 550°C şi apoi reduşi într-un curent de hidrogen pur.

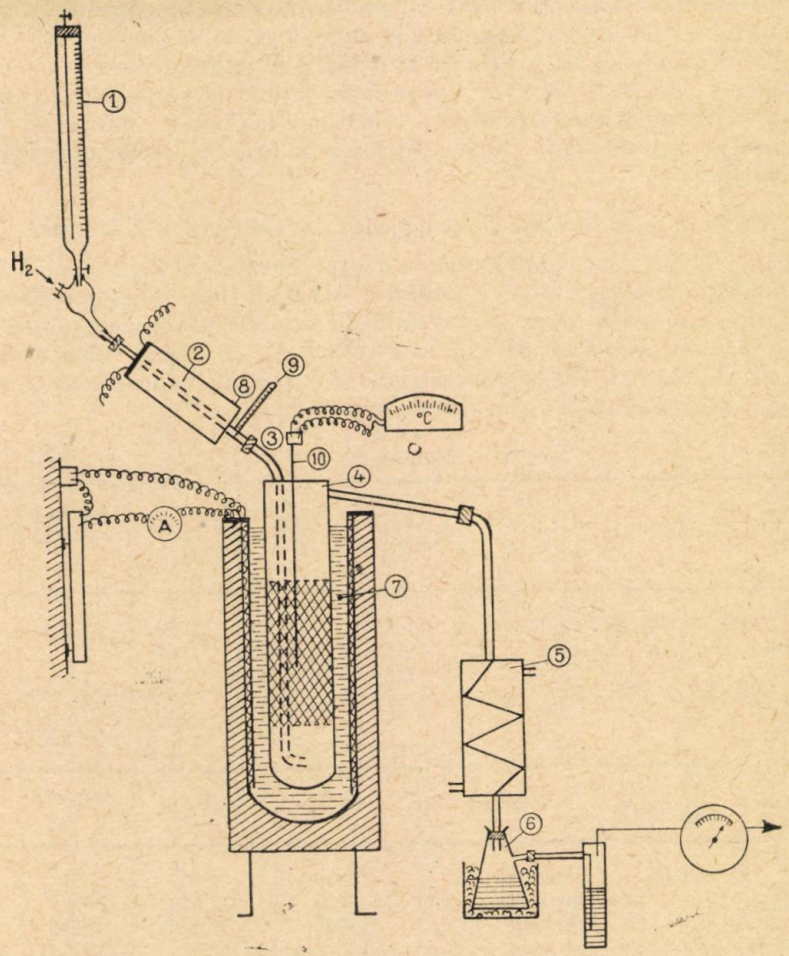


Fig. 1

4. Catalizatorul de Cr_2O_3-argilă bentonitică s-a preparat după metoda de îmbinare a argilei sub formă de praf cu o soluţie de CrO_3 în raportul de 0,6:1 (soluţie argilă), în greutate. Şi acest catalizator a fost calcinat la 500°C şi apoi redus într-un curent de hidrogen.

Aparatură. Experienţele s-au efectuat în instalaţia indicată în figura 1. Materia primă din vasul de alimentare *1* trece într-un preîncălzitor şi vaporizator *2* şi apoi intră prin ţeava *3* în reactor pe la partea de jos, unde întîlneşte patul de

catalizator sprijinit pe o sită. Produsele reacţiei pleacă prin orificiul *4* şi intră în răcitorul *5*. Produsul lichid este colectat în vasul colector *6*.

Capacitatea utilă a reactorului este de 375 cm^3 catalizator sub formă de cilindri de 5/4 mm. Reactorul construit din oţel este introdus într-o baie de plumb *7*, care este încălzită electric. Vaporizatorul este construit dintr-un tub de oţel introdus într-o manta metalică cu baie de plumb şi este încălzit de cuptorul electric *8*. În interior se găseşte o spirală de nichel-crom.

Temperatura se măsoară la ieşirea produsului din vaporizator cu ajutorul termometrului *9* şi în interiorul reactorului cu ajutorul termocuplului *10*.

Prin benzină înţelegem fracţiunea care distilă din produsul rezultat la cataliză, pînă la temperatura de 185°C; iar prin reziduu, înţelegem produsul care rămîne în balon după distilare şi care este format în cea mai mare parte din petrol lampant netransformat. În calcularea randamentelor s-au luat în considerare şi pierderile de la distilare.

Acţiunea catalizatorului de Al_2O_3-SiO_2 asupra petrolului lampant

Pentru a scoate în evidenţă influenţa fiecărui component activ din catalizatorii micşti studiaţi, atît asupra randamentului în benzină, cît şi asupra randamentului în hidrocarburi aromatice uşoare, am cercetat în primul rînd acţiunea catalizatorului de Al_2O_3-SiO_2, cu procente de 11,5 şi 25,0 % Al_2O_3 la viteze volumare diferite. Rezultatele obţinute cu aceşti catalizatori sînt trecute în tablourile nr. 1 şi nr. 2. Durata unei reacţii în acest caz a fost de o oră.

Tabloul nr. 1

Nr.	Catalizator	Viteză volumară	Temperatură °C	Catalizat cm^3 %	Benzină cm^3 %	Conversie %
1	$A_{11,5}$(Al_2O_3 11,5%; SiO_2 88,5%) . .	0,85	525	90	25	38,5
2	Idem	0,72	515	87	24	37
3	Idem	0,50	515	85	29,5	40,4
4	A_{25}(Al_2O_3 25%; SiO_2 75%) . . .	0,75	525	83	18,5	35,7

Tabloul nr. 2

Catalizator	Viteză volumară	Produse	D_{15}	n^{20}_D	Aromate %	Olefine %
$A_{11,5}$	0,85	catalizat . .	0,7920	1,452	—	—
		benzină . . .	0,7620	1,440	36,6	6,0
		reziduu . . .	0,8210	1,4625	16,80	7,14
$A_{11,5}$	0,72	catalizat . .	0,8010	1,465	—	—
		benzină . . .	0,7667	1,440	29,3	3,0
		reziduu . . .	0,8334	1,4720	29,0	3,0
$A_{11,5}$	0,50	catalizat . . .	0,7819	1,4530	—	—
		benzină . . .	0,7586	1,4305	35,7	8,3
		reziduu . . .	0,8210	1,4625	16,9	7,0
A_{25}	0,75	catalizat . .	0,8050	1,4551	—	—
		benzină . . .	0,7820	1,4450	19	9,0
		reziduu . . .	0,8160	1,4570	14,6	7,2

Aceşti catalizatori realizează o cracare catalitică a petrolului lampant, fără a se observa procese importante de aromatizare. Condiţia cea mai bună de lucru a fost stabilită la temperatura de 515°C şi viteza volumară de 0,5.

Se obţine un randament în benzina de 30 % faţă de petrolul lampant, cu un conţinut de circa 35 % hidrocarburi aromatice.

Distilaţia Engler şi analiza unei benzine medii obţinută din 10 operaţii cu catalizatorul $A_{11,5}$ este următoarea:

Iniţial = 35°C	70— 80°C = 33 cm³	110—120°C = 45,5 cm³
35—45°C = 6 cm³	80— 90°C = 38,5 cm³	120—150°C = 55 cm³
45—60°C = 12,5 cm³	90—100°C = 41 cm³	150—185°C = 92 cm³
60—70°C = 17 cm³	100—110°C = 43 cm³	final = 200°C

D_{15} = 0,7715 % aromate = 33

n_D^{15} = 1,4410 % olefine = 6

Cocsul depus în reactor este într-un procent de 8—9% faţă de catalizator, luat în greutate.

Procente mai mari de Al_2O_3 (catalizatorul A_{25}) sînt nefavorabile procesului căci randamentul atît în benzină, cît şi în hidrocarburi aromatice, scade.

Acţiunea catalizatorului de Cr_2O_3-Al_2O_3 asupra petrolului lampant

S-a lucrat atît cu catalizatori preparaţi prin îmbibare cît şi prin coprecipitare. S-a cercetat procesul la temperatura de 480°C şi 530°, la vitezele volumare: 0,3, 0,5 şi 0,7.

Tabloul nr. 3

Experienţa nr.	Viteza volumară	Temperatura °C	Catalizat cm³ %	Benzină cm³ %	Conversie %
5	0,3	480	44	23,5	89,5
6	0,5	480	80	19,4	39,4
7	0,5	530	76	20,5	43,5

Tabloul nr. 4

Experienţa nr.	Produse	D_{15}	n_D^{20}	Aromate %	Olefine %
5	catalizat	0,8510	1,4950	—	—
	benzină	0,8010	1,4750	54	16
6	catalizat	0,8180	1,4680	—	—
	benzină	0,7800	1,4410	50	17
7	catalizat	0,8175	1,4680	—	—
	benzină	0,7760	1,4450	52	17,2

În tablourile nr. 3 şi nr. 4 sînt trecute o parte din rezultatele obţinute cu catalizatorul de Cr_2O_3-Al_2O_3, care conţine 10,5 % Cr_2O_3, preparat după metoda coprecipitării.

În acest caz se obţine o benzină cu procente mari de hidrocarburi aromatice, însă în acelaşi timp se obţin şi procente importante de gaze. Randamentele în benzină

sînt mici. Activitatea catalizatorului este deosebit de mare la temperaturi ridicate de 530°C.

La această temperatură se produc şi reacţii de descompunere completă a hidrocarburilor, cu formare de gaze şi gudroane, care se transformă apoi în cocs.

Acţiunea catalizatorilor micşti de Cr_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 asupra petrolului lampant

La această parte a studiului s-a urmărit în primul rînd influenţa procentului de SiO_2 în masa catalizatorului.

S-au folosit catalizatorii care conţineau 1%, 5%, 20%, şi 70% SiO_2. Pentru toţi catalizatorii studiaţi procentul de Cr_2O_3 era de 10,5%. Odată cu aceasta s-a urmărit şi influenţa temperaturii şi a vitezei volumare. Rezultatele obţinute sînt trecute în tablourile nr. 5 şi 6.

Tabloul nr. 5

Exper. nr.	SiO_2 %	Viteza volumară	Temperatura °C	Catalizat cm³ %	Benzină				
					cm³ %	D_{15}	n_D	aromate %	olefine %
8	1	0,5	480	66	15,3	0,7640	1,4450	51,3	17,0
9	5	0,5	480	73	17,2	0,7460	1,4420	50,6	16,0
10	20	0,5	480	85	26,2	0,7650	1,4380	46,0	20,0
11	70	0,5	480	90	20	0,7530	1,4400	44,0	16,2

Tabloul nr. 6

Exper. nr.	SiO_2 %	Viteza volumară	Temperatura °C	Catalizat cm³ %	Benzină				
					cm³ %	D_{15}	n_D	aromate %	olefine %
12	1	0,5	520	64	18,5	0,7390	1,4520	57	14
13	5	0,5	520	77	18,0	0,7763	1,4390	49	17
14	20	0,5	520	58	20,2	0,7630	1,4630	63	9
15	70	0,5	520	63	19,5	0,7420	1,4600	61	12

Tabloul nr. 7

Exper. nr.	SiO_2 %	Viteza volumară	Temperatura °C	Catalizat cm³ %	Benzină				
					cm³ %	D_{15}	n_D	aromate %	olefine %
12	20	0,3	480	30	17,2	0,8520	1,490	75	14
13	70	0,3	480	62	21,0	0,7750	1,450	57	17
14	20	0,7	480	87	22,0	0,756	1,431	41,5	20,5
15	20	0,7	520	84,0	28	0,758	1,440	62	14

Viteze volumare mici, 0,3, chiar la temperaturi joase de 480°C, conduc la benzine puternic aromatizate, cu 75% hidrocarburi aromatice (tabloul nr. 7). Randamentele de produse lichide sînt însă foarte scăzute. Creşterea vitezei volumare la 0,5 şi 0,7, precum şi a temperaturii la 520°C măreşte mult randamentul în produse lichide, cu menţinerea în general a procentului ridicat de hidrocarburi aromatice în benzine.

Este interesant de urmărit influenţa conţinutului variabil de SiO_2 în masa catalizatorilor. Concentraţii mici de SiO_2 conduc la randamente mici în benzină; concentraţia de 20% SiO_2 influenţează procesul în modul cel mai favorabil, obţinîn-

du-se cu acest catalizator, la temperatura de 520°C, procentele cele mai ridicate de hidrocarburi aromatice. Pentru viteza volumară de 0,5 se obţine o benzină cu 63% hidrocarburi aromatice, iar pentru o viteză volumară de 0,7 se obţine o benzină de 62% hidrocarburi aromatice. De asemenea pentru acest catalizator şi randamentele în benzină, raportate la materia primă, sînt maxime.

Pe baza acestor rezultate s-a trecut la cercetarea unui catalizator mixt, preparat prin îmbibarea argilei betonitice cu o soluţie de CrO_3 şi activată. Catalizatorul după calcinare conţine 5% Cr_2O_3 (argila bentonitică fiind componenta de cracare catalitică, în timp ce Cr_2O_3 componenta dehidrogenantă). Rezultatele obţinute sînt trecute în tabloul nr. 8. Durata unui ciclu este de 2 ore. Acest parametru a fost determinat prin analiza produselor rezultate din jumătate în jumătate de oră fără să se observe variaţii importante în randamentul benzinei.

Regenerarea durează maximum 2 ore, inclusiv reducerea cu hidrogen. Catalizatorul a arătat o rezistenţă foarte bună faţă de regenerare.

Tabloul nr. 8

Exper. nr.	Viteza volumară	Temperatura °C	Catalizat cm³ %	Benzină				
				cm³ %	D_{15}	n_D	aromate %	olefine %
16	0,4	480	82	30	0,756	1,4280	50	20
17	0,5	500	84	28	0,770	1,4447	57	12
18	0,4	520	71	25	0,776	1,4475	65	12
19	0,45	520	72	27	0,770	1,4480	63	12
20	0,5	520	82	30	0,765	1,4480	61	8
21	0,57	520	83	21	0,768	1,4410	52	21
22 reciclu	0,5	520	81	42	0,770	1,4490	61	8

Analiza gazelor de la experienţa *20* şi *22* a arătat un procent de 22% hidrocarburi olefinice dintre care: 9,2% etilenă şi 12,8% olefine, cu trei şi patru atomi de carbon.

Procentul de cocs depus pe catalizator după o funcţionare de 2 ore la viteză volumară de 0,5 şi temperatură de 520°C este de 4,7% faţă de catalizator (exper. 20 şi 22).

Cu acest catalizator se obţin randamente de benzină uşoară, care după o singură recirculare a reziduului distilat, în amestec cu petrolul lampant, ajunge pînă la 42% în volume. Procentul ridicat de hidrocarburi aromatice din benzină, de 61%, confirmă ipoteza făcută iniţial şi face ca acest proces să prezinte interes. Pentru a se urmări mai bine compoziţia benzinei, cît şi mecanismul procesului, s-au analizat produsele medii obţinute în mai multe cicluri şi în condiţiile experienţelor 20 şi 22.

Rezultatele obţinute sînt trecute în tablourile nr. 9 şi nr. 10.

Catalizat
$D_{15} = 0,8200$
$n_D = 1,4790$
Distilaţie Engler
Iniţial = 41°C 120—140°C = 22 cm³ 210—230°C = 70 cm³
50— 80°C = 6 cm³ 140—160°C = 26 cm³ 230—250°C = 87 cm³
80—100°C = 13 cm³ 160—190°C = 32 cm³ 250—270°C = 97 cm³
100—120°C = 18 cm³ 190—210°C = 52 cm³
Benzină
$D_{15} = 0,7655$ aromate = 61%
$n_D = 1,4482$ olefine = 8%

Această benzină medie a fost fracţionată într-o coloană cu 20 de talere şi cu umplutură Poldbeniak.

Tabloul nr. 9

Nr.	Temperatura °C	n_D	cm^3 %	aromate %	olefine %
1	26—70	1,3900	18,5	25	22
2	70—90	1,4190	8,0	40	16
3	90—115	1,4375	18,5	56	10
4	115—130	1,4545	7,5	52	10
5	130—170	1,4650	30,0	80	2

Din tabloul nr. 9 se constată că partea din benzină cu randamentul cel mai mare îl constituie fracţiunea 130—170°C, corespunzătoare xilenilor şi alchilbenzenilor superiori. Această fracţiune conţine 80% hidrocarburi aromatice.

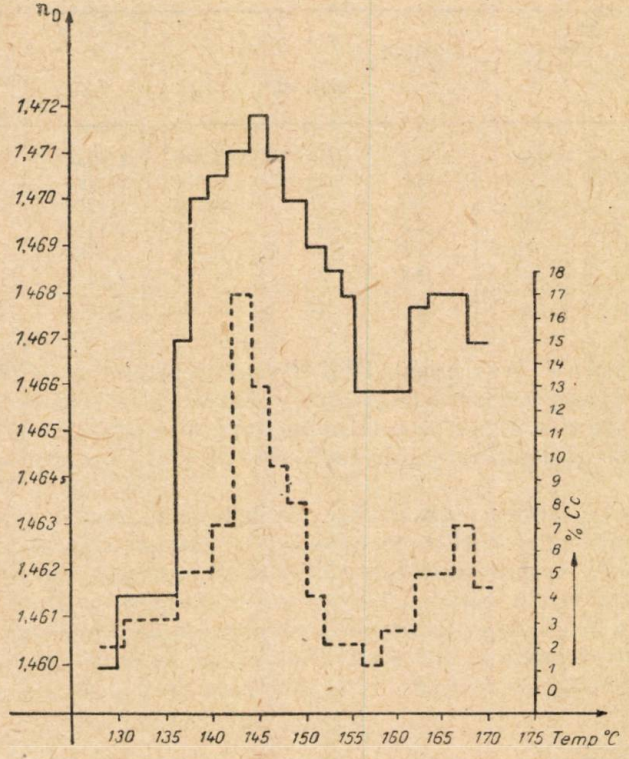


Fig. 2

Prin fracţionarea îngustă în limita a 2°C a fracţiunii 130—170°C şi prin determinarea indicilor de refracţie, se obţin două maxime: unul corespunzător xilenilor şi etilbenzenului, iar altul corespunzător trimetilbenzenilor şi metiletilbenzenilor (fig. 2).

În fracţiunile intermediare se găsesc şi celelalte hidrocarburi alchilbenzenice şi în special propilbenzeni. Din figura 2 se observă cele două regiuni caracterizate

atît prin maxime ale indicelui de refracţie, cît şi ale volumului distilat; curba punctată reprezintă volume % de distilat.

Fracţiunea toluenică 90—115°C, precum şi fracţiunea intermediară 115—130°C au fost supuse la o distilaţie azeotropă cu M. E. C. A rezultat un toluen brut şi o fracţiune dezaromatizată.

Fracţiunea dezaromatizată are un indice de refracţie de 1,3982, caracteristic hidrocarburilor parafinice şi olefinice cu 7 atomi de carbon. Din datele analitice obţinute se poate face următoarea repartiţie aproximativă a hidrocarburilor aromatice conţinute în benzina analizată: benzen 4—5%, toluen 9—10%, alchilbenzeni superiori 28—30%.

Pentru mecanismul de formare a hidrocarburilor aromatice cu temperaturi de fierbere sub 175°C, se pot lua în considerare transformările ce le suferă în special hidrocarburile naftenice (cu ciclul de 6 atomi de carbon) alchilate.

Mai pot participa la reacţii şi hidrocarburile naftenice cu ciclul de 5 atomi de carbon alchilate. După conversia catenelor, radicalul naftil, deci în stare activată, se dehidrogenează sau suferă o dehidrociclizare. Catenele pot fi lanţuri de 4—7 atomi de carbon sau 2—3 lanţuri mai scurte de 2, 3, 4 atomi de carbon.

De asemenea, se poate considera că şi catenele grefate pe ciclurile aromatice monociclice se pot scinda.

Din analiza claselor de hidrocarburi din petrolul lampant, materia primă, şi a reziduului obţinut după îndepărtarea benzinei din catalizat şi distilat 90% din volum (tabloul nr. 10), se constată o scădere a procentului de hidrocarburi naftenice.

Tabloul nr. 10

Produse	aromate %	naftene %	parafine + olefine %	Distilaţie Engler cm³ %			
				P. I.	200—230	230—250	250—265
Petrol lampant	24,4	46,6	29,0	193	50	83	98
Reziduu din catalizat $D_{15} = 0{,}8304$ . . . $n_D^{20} = 1{,}4685$ . . .	41,2	14,2	44,6	190	64	80	97

Deci hidrocarburile naftenice din materia primă participă în cel mai mare procent la formarea hidrocarburilor aromatice din benzină şi anume cu un coeficient de transformare de 85%.

În tabloul nr. 11 s-au trecut randamentele de transformare ale hidrocarburilor existente în materia primă, ştiind că reziduul reprezintă 50% din catalizat.

Tabloul nr. 11

Hidrocarburi	în materie primă %	în reziduu = = 50 % %	transformat %
Aromate . .	24,4	20,6	15,6
Naftene . .	46,6	7,1	84,7
Parafine . .	29,0	22,3 + olefine	21,8

Hidrocarburile parafinice şi aromatice, existente în materia primă, participă într-o măsură mai mică la reacţia principală care caracterizează procesul de « dehidroconversie catalitică ». În cazul materialului de reciclu, cînd materia primă (50% petrol lampant + 50% reziduu) conţine un procent mai scăzut de hidrocarburi naftenice şi anume de 30—32%, atunci se pare că reacţiile de dezalchilare a hidrocarburilor aromatice şi de dehidrociclizare a radicalilor parafinici se produc cu un randament mai mare.

Procentele mai importante de hidrocarburi olefinice în fracţiunea de benzină care distilă pînă la 90°C (tabloul nr. 9) provin fie prin ruperea cantenelor de 6 şi 7 atomi de carbon, fie prin conversia parafinelor superioare.

Acest proces prezintă interes pentru obţinerea benzinelor aromatice bogate în alchilbenzeni, din materia primă, fracţiuni medii de petrol.

Unitatea de cercetări chimice,
Academia R.P.R.,
Sectorul de chimie tehnologică

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОКОНВЕРСИЯ КЕРОСИНА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Исследуемый авторами процесс «каталитической дегидроконверсии» керосина и моторина считается смешанным процессом каталитического крекинга и ароматизации и может быть принятым за вариант каталитического крекинга.

Приводятся главные реакции, характеризующие этот процесс:

а) Расщепление боковых цепей, находящихся в сочетании с циклами нафтена с 6—5 атомами углерода.

б) Дегидрогенизация или дегидроизомеризация полученных радикалов нафтила, имеющих короткие цепи (метил, этил, пропил).

в) Каталитический крекинг высших парафинов со слабой реакцией дегидроциклизации.

г) Разрыв длинных цепей, находящихся в сочетании с ароматическими циклами с 6 атомами углерода.

В настоящем сообщении авторы рассматривают:

а) Действие на керосин катализаторов Al_2O_3-SiO_2, являющихся характерными катализаторами каталитического крекинга.

б) Действие некоторых катализаторов Cr_2O_3-Al_2O_3, характерных для каталитической ароматизации.

в) Действие смешанных катализаторов Cr_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 или Cr_2O_3 - бентонитовой глины, производящих кумулятивное действие каталитического крекинга и ароматизации на полученные продукты.

При помощи этих смешанных катализаторов и в особенности при помощи катализатора Cr_2O_3 — бентонитовая глина —были получены при температуре 520°, объемной скорости 0,5 и 2-часовом цикле следующие результаты:

81% катализата, 42% бензина при одной рециркуляции, содержащего 61 % ароматических углеводородов и 4,7% кокса, соответственно использованному катализатору.

Исследование бензина показало, что он содержит главным образом следующие ароматические углеводороды: 4—5% бензола, 10—11%

толуола, 28—30% алкилбензола, температура кипения которых колеблется между 130—175°.

Этот процесс представляет интерес для получения бензинов с большим процентом алкилированных ароматических углеводородов (толуол, ксилолы, мезитилены, этил и пропилбензолы).

LA DÉHYDROCONVERSION CATALYTIQUE DU PÉTROLE LAMPANT

(RÉSUMÉ)

Le processus de *déhydroconversion catalytique* du pétrole lampant et du gasoil, que les Auteurs étudient, est regardé comme un processus mixte de cracking catalytique et d'aromatisation pouvant être considéré comme une variante du cracking catalytique.

Les principales réactions qui caractérisent ce processus sont:

a) Le scindement des chaînes latérales, greffées sur les cycles naphténiques à 6 oú 5 atomes de carbone.

b) La déshydrogénation ou la déshydro-isomérisation des radicaux naphtyles formés, possédant des chaînes courtes (méthyle, éthyle, propyle).

c) Le cracking catalytique des paraffines supérieures, accompagné d'une réaction peu marquée de déshydro-cyclisation.

d) La rupture des longues chaînes greffées sur les cycles aromatiques à 6 atomes de carbone.

Dans cet ouvrage on a étudié:

a) L'action des catalyseurs à base de Al_2O_3-SiO_2 sur le pétrole lampant; ces catalyseurs sont caractéristiques pour le cracking catalytique.

b) L'action des catalyseurs à base de Cr_2O_3-Al_2O_3, caractéristique pour l'aromatisation catalytique.

c) L'action de certains catalyseurs mixtes Cr_2O_3-SiO_2-Al_2O_3 ou bien Cr_2O_3-argile bentonitique, qui exercent une action cumulative de cracking catalytique et d'aromatisation des produits résultants.

En travaillant avec ces catalyseurs mixtes, et spécialement avec celui à base de Cr_2O_3-argile bentonitique, on a obtenu, à la température de 520°, la vitesse en volumes 0,5 et une durée du cycle, de 2 heures, les résultats suivants:

81% de produit catalysé; 42% de benzine, pour un seul renvoi dans le cycle et contenant 61% d'hydrocarbures aromatiques; 4,7% de coke, par rapport au catalyseur employé.

L'étude de la benzine obtenue a prouvé que celle-ci contient principalement les hydrocarbures aromatiques suivants: 4—5% de benzène, 10—11% de toluène, 28—30% d'alkylbenzènes, dont les températures d'ébullition varient entre 130° et 175°C.

Ce processus est intéressant pour l'obtention de benzines à haute teneur en hydrocarbures aromatiques alkylés (toluène, xylènes, mésithylènes, éthyle et propylbenzènes).

BIBLIOGRAFIE

1. I. V. Nicolescu şi Ala Modestinu, Lucrările Sesiunii generale ştiinţifice a Acad. R.P.R. din 2—12 iunie 1950, p. 473—483, 1951.
2. I. V. Nicolescu, Tr. Filotti, C. Tacu, Alex. Papia, Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţia de ştiinţe tehnice şi chimice, t. V, 1953, p. 157.
3. I. A. Botnikov, Sbornik trudov, TITATIM, 1947, vol. 4, p. 86.
4. A. F. Plate, *Kataliticiskaia aromatizaţia parafinovîh uglevodorodov*. Izdat. Acad. Nauk SSSR, Moscova, 1948.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 3—4, 1954

O NOUĂ METODĂ PENTRU SEPARAREA ŞI DOZAREA GRAVIMETRICĂ A ZINCULUI

DE

ACADEMICIAN G. SPACU şi TH. I. PIRTEA

Comunicare prezentată în şedinţa din 2 august 1954

Metodele clasice pentru dozarea gravimetrică a zincului se caracterizează prin aceea că necesită mult timp de lucru, fără ca totuşi să fie suficient de precise. Dintre acestea, menţionăm metoda de dozare sub formă de fosfat de zinc şi amoniu $ZnNH_4PO_4$ [1], fie prin cîntărirea directă a precipitatului uscat la 105°, fie sub forma de pirofosfat de zinc $Zn_2P_2O_7$ [2], rezultat prin calcinarea fosfatului de zinc şi amoniu, această din urmă formă de dozare fiind necesară în cazul cînd zincul se află în prezenţă de prea multe săruri de amoniu.

Această metodă este încă destul de întrebuinţată, datorită numeroaselor modificări şi îmbunătăţiri ce i-au fost aduse, cu timpul, de către diverşi cercetători [3], [4], [5], [6], dintre care cea mai importantă este aceea prin care s-a arătat că precipitatul de fosfat de zinc şi amoniu poate fi repede uscat în vid şi cîntărit sub această formă, după o prealabilă spălare cu alcool şi eter [7].

Metoda de dozare cu oxid de zinc este de asemenea întrebuinţată des, mai ales atunci cînd zincul se găseşte sub formă de carbonat, acetat, oxalat, azotat, sulfat de zinc, dar în absenţa altor elemente. Prin calcinare, aceste combinaţii sînt transformate în oxid de zinc.

De asemenea, tot prin calcinare mai pot fi transformate în oxid de zinc diverse alte combinaţii obţinute prin precipitarea zincului, fie ca cianamidă de zinc $ZnCN_2$ [8], fie cu diferiţi reactivi organici, cum sînt, de exemplu, combinaţiile $[ZnPy_2(SCN)_2]$ [9], $Zn[C_9H_6ON]_2$ [10] [11], $Zn[C_7H_6O_2N]_2$ [12] etc.

Metoda clasică pentru dozarea gravimetrică a zincului sub formă de sulfură de zinc, deşi indicată în multe împrejurări, mai ales în analiza mineralelor, este foarte greoaie şi necesită mult timp de lucru. De aceea, a fost nevoie să i se aducă unele modificări pentru a o putea face utilizabilă [13], fără ca totuşi metoda să cîştige în precizie sau să se poate micşora în mod apreciabil timpul de lucru.

Din cauza diverselor neajunsuri pe care le prezintă metodele clasice, s-a căutat în ultimul timp să se instituie alte metode mai rapide şi mai precise pentru dozarea gravimetrică a zincului. Acest scop a fost atins în cea mai mare parte, fie prin folosirea unor reactivi organici, aşa cum a fost întrebuinţat α-nitrozo-β-naftolul pentru dozarea cobaltului [14] sau dimetilglioxima pentru dozarea nichelului [15], fie prin trecerea zincului sub forma unor combinaţii complexe greu solubile, cu greutate moleculară mare şi care să poată fi cîntărite de-a dreptul sub această formă.

Astfel, G. Spacu [16], întrebuinţînd ca reactiv precipitant piridina în prezenţa sulfocianurii de amoniu, precipită zincul sub forma combinaţiei [$ZnPy_2(SCN)_2$], care după filtrare este transformată prin calcinare în oxid de zinc. Această metodă a fost în urmă perfecţionată, combinaţia [$ZnPy_2(SCN)_2$] putînd fi cîntărită direct sub această formă, după o prealabilă spălare cu alcool şi eter şi uscare în vid, timp de 10—15 minute [16].

De asemenea, Je. I. Nikitina [17] întrebuinţează pentru dozarea gravimetrică a zincului combinaţia $CuHg_2$ Zn $(SCN)_8$, care după uscare la 110°, poate fi cîntărită sub această formă.

Dintre metodele pentru precipitarea zincului cu reactivi organici şi dozarea acestuia prin cîntărirea directă a combinaţiilor rezultate, uscate în prealabil la 100° —140°, sau prin calcinarea şi transformarea lor în oxid de zinc, mai menţionăm metodele care folosesc ca reactiv precipitanto-oxichinolina, sarea de sodiu a acidului antranilic, acidul chinaldinic [18], difeniltiocarbazona (ditizona) [19] [20], reactivi care în anumite condiţii permit şi separarea zincului de unele elemente, sub o formă mai comodă decît prin oricare din metodele clasice.

★

În lucrarea de faţă propunem o nouă metodă gravimetrică pentru dozarea zincului şi pentru separarea şi dozarea acestuia cînd se află singur în soluţie sau în prezenţă de săruri de sodiu, potasiu, amoniu, calciu, bariu, magneziu, aluminiu sau fier.

În această metodă am folosit ca reactiv precipitant *sarea de sodiu a mercaptobenztiazolului* $NaC_7H_4NS_2$, reactiv întrebuinţat prima oară în analiza gravimetrică de unul din noi, încă din anul 1935, pentru dozarea cuprului, cadmiului, plumbului, taliului, bismutului, aurului [21], toriului, aluminiului şi beriliului [22]. Metodele propuse, care folosesc acest reactiv precipitant permit în unele cazuri şi separarea acestor elemente de altele cu care se mai găsesc împreună.

Încercările făcute pentru dozarea zincului prin precipitare cu mercaptobenztiazol-sodiu au avut scopul de a obţine o combinaţie insolubilă, stabilă, unitară, care să facă posibilă dozarea gravimetrică a zincului prin cîntărirea directă, după o prealabilă uscare a combinaţiei obţinute.

În anumite condiţii s-a putut obţine această combinaţie sub o formă unitară şi poate fi folosită în acest scop.

Într-adevăr, prin tratarea unei soluţii *slab-acidă*, aproape neutră, avînd aproximativ pH = 5—6, de azotat, clorură sau sulfat de zinc, cu o soluţie de mercaptobenztiazol-sodiu, se obţine un precipitat cristalin, voluminos şi cu o compoziţie unitară, dar care se filtrează greu. Totuşi, filtrarea este mult uşurată dacă iniţial se adaugă, în soluţia care conţine ionii de zinc, o cantitate de 1—2 g de clorură de sodiu sau clorură de potasiu chimic pure. Precipitatul obţinut, după spălare şi uscare la 115°—120°, corespunde combinaţiei $Zn(C_7H_4NS_2)_2$.

Dacă soluţia iniţială este prea acidă, datorită prezenţei unui acid mineral, atunci se elimină acesta, prin evaporarea soluţiei pînă la uscare sau se neutralizează cu o soluţie diluată de hidroxid de sodiu, avînd grijă ca în cazul cînd soluţia a devenit alcalină să fie făcută din nou slab acidă, în prezenţa unui indicator (pH = 5—6), prin adăugarea de cîteva picături de acid clorhidric foarte mult diluat. Aceasta este absolut necesar, de oarece dacă soluţia este mai acidă, adică are un pH mai mic decît 5, atunci precipită odată cu zincul şi o parte de reactiv, iar dacă pH-ul soluţiei este mai mare decît 6, atunci o parte din ionii de zinc rămîn în soluţie sub formă de zincat de sodiu.

Prezenţa sărurilor alcaline, cum sînt NaCl, Na_2SO_4, KCl, KNO_3, precum şi $MgCl_2$, $MgSO_4$, nu împiedică dozarea zincului sub această formă. În schimb, soluţiile tamponate cu acid acetic — acetat de sodiu, acid tartric — tartrat de sodiu etc. menţinînd un mediu acid în tot timpul precipitării zincului, provoacă şi precipitarea unei părţi din reactivul precipitant.

În metoda propusă, folosim pentru precipitare sarea de sodiu a mercaptobenztiazolului în soluţie 10%, preparat la fel ca în metodele instituite anterior pentru dozarea gravimetrică a toriului, aluminiului şi beriliului [22].

Reactivul se prepară prin tratarea directă a unei cantităţi oarecare de mercaptobenztiazol pur (10—12g), umectat cu puţină apă, cu o soluţie de hidroxid de sodiu 10%, adăugată în porţiuni mici şi sub continuă agitare cu ajutorul unei baghete de sticlă. Nu trebuie să se adauge un exces de hidroxid de sodiu, ci numai atît pînă, ce soluţia mai rămîne încă tulbure din cauza unei cantităţi mici de reactiv nedizolvat. Dacă s-a adăugat prea mult hidroxid de sodiu, adică pînă la limpezirea soluţiei, atunci este necesar să se mai adauge puţin mercaptobenztiazol, pînă ce soluţia devine tulbure şi rămîne nedizolvată o parte de reactiv, chiar după o bună agitare. Se filtrează pentru a îndepărta excesul de reactiv şi apoi se diluează pînă la 100 cm^3, aşa încît soluţia limpede, obţinută după filtrare, să aibă o concentraţie de aproximativ 10%. Preparată astfel, soluţia reactiv are pH = 8 (determinat cu hîrtie indicator Universal Merck).

Soluţia reactiv se prepară în momentul întrebuinţării deoarece după cîteva ore aceasta se tulbură, prin precipitarea unei părţi de reactiv.

Modul de lucru. În soluţia apoasă neutră, adusă la un volum mic, se adaugă 1—2 g de clorură de sodiu pură, pentru a uşura filtrarea şi apoi se adaugă, cu o pipetă, în porţiuni mici sau dintr-odată, un exces din soluţia de reactiv. Un exces din reactiv nu este dăunător. Se formează imediat un precipitat alb, cristalin. Se amestecă de cîteva ori cu o baghetă de sticlă şi se filtrează imediat într-un creuzet de porţelan A_3 sau de sticlă 10 G_3, sugînd la trompă, mai încet la început, pentru a nu se îngreuna filtrarea. Precipitatul de pe pahar se spală cu o soluţie apoasă care cuprinde 0,1—0,2% mercaptobenztiazol-sodiu, care se prepară uşor, adăugînd 1—2 cm^3 de soluţie reactiv, la 100 cm^3 de apă distilată.

Pentru trecerea precipitatului din pahar în creuzet, se recomandă să se întrebuinţeze cît mai puţină apă de spălare, pentru a micşora astfel timpul de filtrare. La urmă se spală de 5—6 ori cu cîte 3—4 cm^3 de apă distilată, pentru a îndepărta urmele de reactiv şi sărurile solubile din soluţie. Creuzetul cu precipitat se usucă apoi la 115°—120° şi se cîntăreşte. Factorul de transformare este 0,1644.

În tabloul nr. 1 sînt arătate rezultatele obţinute.

Din rezultatele obţinute se constată că această metodă poate fi utilizată pentru dozarea gravimetrică a zincului, cu deosebire pentru cantităţi mici. Metoda este simplă, uşor de efectuat, iar o dozare pe această cale durează mult mai puţin decît prin metodele clasice.

Observăm, totodată, că filtrarea precipitatului se poate face mai uşor pe hîrtie de filtru (banda albă), iar precipitatul poate fi transformat prin calcinare în oxid de zinc şi cîntărit sub această formă.

În cazul dozării zincului sub formă de oxid de zinc, se recomandă ca precipitatul să fie spălat cu o soluţie de 1—2% NH_4NO_3, neutralizată cu 2—3 picături de amoniac diluat şi apoi de 2—3 ori cu apă distilată. Înainte de spălarea cu apă distilată, este bine să se adauge în precipitatul din filtru scame de hîrtie de filtru cantitativ care au rolul de a uşura, prin calcinare, transformarea unei părţi de $ZnSO_4$ ce se formează în oxid de zinc.

În tabloul nr. 2 sînt arătate cîteva rezultate obţinute pentru dozarea zincului sub formă de oxid de zinc.

Dozarea zincului în prezenţa metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase şi a magneziului

Din cele arătate mai sus se constată că această metodă pentru dozarea gravimetrică a zincului este aplicabilă şi atunci cînd acesta se găseşte în prezenţa sărurilor

alcaline, NaCl, KCl. De asemenea, dozarea poate fi efectuată şi în prezenţa altor săruri formate din acizi tari şi baze tari, ca azotaţii alcalini, sulfaţii alcalini, cît şi în prezenţa clorurii de calciu, bariu, magneziu, sau a sulfatului de magneziu. Dozarea poate fi făcută fie prin cîntărirea precipitatului de Zn $(C_7H_4NS_2)_2$, după uscare la 115°—120°, fie prin calcinarea precipitatului şi cîntărirea sub formă de oxid de zinc.

Tabloul nr. 1

Nr. analizei	Soluţii de $ZnCl_2$ sau $ZnSO_4$ întrebuinţate cm³	$Zn(C_7H_4NS_2)_2$ cîntărit g	Zn calculat g	Zn găsit g	Diferenţa mg
1	5	0,0914	0,0151	0,0150	—0,1
2	5	0,0920	—	0,0151	—
3	10	0,1844	0,0303	0,0303	—
4	10	0,1834	—	0,0302	—0,1
5	20	0,3675	0,0606	0,0604	—0,2
6	25	0,4607	0,0757	0,0757	—
7	30	0,5542	0,0909	0,0911	+0,2
1	2	0,0598	0,0099	0,0098	—0,1
2	4	0,1200	0,0198	0,0197	—0,1
3	5	0,1511	0,0248	0,0248	—
4	5	0,1508	—	0,0248	—
5	5	0,1528	—	0,0251	+0,3
6	5	0,1513	—	0,0249	+0,1
7	10	0,3006	0,0495	0,0494	—0,1
8	10	0,3006	—	0,0494	—0,1
1	5	0,0450	0,0074	0,0074	—
2	10	0,0901	0,0148	0,0148	—
3	20	0,1803	0,0296	0,0296	—
4	25	0,2256	0,0370	0,0371	+0,1

Tabloul nr. 2

Nr. analizei	Soluţii de $ZnCl_2$ sau $ZnSO_4$ întrebuinţate cm³	ZnO cîntărit g	Zn calculat g	Zn găsit g	Diferenţa mg
1	2,5	0,0154	0,0124	0,0124	—
2	5	0,0309	0,0248	0,0248	—
3	5	0,0310	—	0,0249	+0,1
4	20	0,0618	0,0495	0,0496	+0,1
5	20	0,0616	—	0,0497	+0,2
6	20	0,0616	—	0,0495	—
1	10	0,0184	0,0148	0,0148	—
2	10	0,0185	—	0,0149	+0,1
3	25	0,0462	0,0370	0,0371	+0,1
4	25	0,0461	—	0,0370	—
1	5	0,0304	0,0244	0,0244	—
2	5	0,0303	—	0,0243	—0,1
3	10	0,0609	0,0488	0,0489	+0,1
4	10	0,0607	—	0,0488	—
5	20	0,1217	0,0976	0,0978	+0,2

La rîndul său, magneziul poate fi dozat gravimetric, în soluţie amoniacală, cu ajutorul o-oxichinolinei [23]*, [24] chiar în prezenţa mercaptobenztiazolului, rămas în exces de la precipitarea zincului, deoarece acesta este solubil în amoniac şi nu împiedică precipitarea magneziului. De altfel, îndepărtarea mercaptobenztiazolului se poate face uşor, precipitîndu-l cu o soluţie de acid clorhidric 10% şi separîndu-l apoi prin filtrare.

În tabloul nr. 3 sînt arătate rezultatele obţinute în cazul cînd ionii de zinc se găsesc în prezenţa a diferitor săruri.

Tabloul nr. 3

Nr. analizei	Zn conţinut în soluţie	Săruri adăugate	Cîntărit		Zn găsit	Diferenţa
			ZnO	$Zn(C_7H_4NS_2)_2$		
	g	g	g	g	g	mg
1	0,0387	3 g $MgCl_2$ 1 g NaCl	—	0,2354	0,0387	—
2	0,0293	1 g NaCl 0,5 g $MgSO_4$	—	0,1777	0,0292	—0,1
3	0,0390	1 g NaCl 2 g $BaCl_2$	—	0,2385	0,0392	+0,2
4	0,0244	1 g NaCl 2 g Na_2SO_4	0,0302	—	0,0244	—
5	0,0488	1 g KCl 1 g KNO_3	0,0609	—	0,0489	+0,1
6	0,0488	1 g NaCl 1 g NH_4Cl	0,0607	—	0,0488	—

În tabloul nr. 4 sînt date rezultatele obţinute pentru dozarea zincului şi magneziului cînd se găsesc împreună în soluţie.

Tabloul nr. 4

Nr. analizei	Conţinutul în soluţie		Cîntărit			Găsit		Diferenţa	
	Zn g	Mg g	ZnO g	$Zn(C_7H_4NS_2)_2$ g	$Mg(C_9H_6ON)_2$ g	Zn g	Mg g	Zn mg	Mg mg
1	0,0244	0,0201	0,0306	—	0,2866	0,0246	0,0201	+0,2	—
2	0,0488	0,0201	0,0606	—	0,2867	0,0487	0,0200	—0,1	—0,1
3	0,0488	0,0201	—	—	0,2890	—	0,0202	—	+0,1
4	0,0488	0,0402	—	0,2975	0,5760	0,0489	0,0402	+0,1	—

Din rezultatele obţinute se constată că metoda poate fi folosită şi pentru dozarea zincului şi magneziului cînd se găsesc împreună în soluţie sau în aliajele uşoare de zinc şi magneziu.

*) p. 29,

Dozarea gravimetrică a zincului în prezenţa aluminiului şi a fierului

Această metodă poate fi utilizată şi pentru dozarea zincului în prezenţa fierului şi aluminiului. În acest caz, fierul şi aluminiul sînt menţinute în soluţie cu acid tartric. Pentru aceasta, se adaugă în soluţia care, pe lîngă zinc, mai cuprinde şi fier sau aluminiu sau ambele aceste elemente, o cantitate de 1-3 g de acid tartric. Se neutralizează apoi soluţia cu hidroxid de sodiu în prezenţa fenolftaleinei ca indicator iar în urmă se adaugă 2-3 picături de acid clorhidric diluat, numai pînă la decolorarea indicatorului, aşa încît soluţia să fie foarte slab acidă.

Deoarece, în aceste condiţii, din cauza soluţiei tampon formate, care menţine soluţiei un mediu acid, precipită odată cu zincul şi o parte din reactivul întrebuinţat (mercaptobenztiazol), nu se mai pot obţine rezultate bune prin cîntărirea directă a precipitatului uscat de $Zn(C_7H_4NS_2)_2$. De aceea, în acest caz sau în altele similare, precipitatul se filtrează pe un filtru de hîrtie, cu bandă albă, cu diametrul de 11 cm. Precipitatul se trece pe filtru cu o soluţie apoasă de 0,2 % mercaptobenztiazol-sodiu, apoi se spală de mai multe ori cu o soluţie de NH_4NO_3 2 % neutralizată cu 2-3 picături de amoniac diluat, direct pe filtru şi în sfîrşit de cîteva ori cu apă distilată, pentru a îndepărta complet tot excesul de reactiv, ionii de sodiu, precum şi tartratul de fier sau de aluminiu care se află în prezenţă. Se spală de asemenea cu grijă şi partea superioară a filtrului. În urmă, precipitatul se usucă cu o flacără mică, direct în creuzet şi apoi se calcinează puternic, în cuptorul electric, cînd substanţa se transformă în oxid de zinc.

Calcinarea trebuie făcută la o temperatură de 900°— 1000°, pentru a se descompune complet şi sulfatul de zinc, format în parte din cauza sulfului conţinut în constituţia mercaptobenztiazolului.

În soluţia obţinută după filtrare se dozează fierul sau aluminiul după una din metodele cunoscute.

În cazul cînd zincul se află numai în prezenţa aluminiului, după separarea zincului cu ajutorul reactivului mercaptobenztiazol-sodiu, se poate precipita aluminiul cu o soluţie acetică de o - oxichinolină, folosind metoda pentru dozarea acestuia în soluţie tartro-sodică [23]*. Pentru aceasta este însă necesar să se îndepărteze mai întîi mercaptobenztiazolul aflat în exces în soluţia de analizat, prin precipitarea acestuia cu 5-6 cm^3 de acid clorhidric 15 % şi separarea lui prin filtrare şi numai după aceea să se precipite aluminiul cu o - oxichinolină.

În tabloul nr. 5 sînt arătate cîteva din rezultatele obţinute.

Tabloul nr. 5

Nr. analizei	Conţinut în soluţie g		Cîntărit g		Găsit g		Diferenţa mg	
	Zn	Al	ZnO	$Al(C_9H_6ON)_3$	Zn	Al	Zn	Al
1	0,0488	0,0137	0,0610	0,2337	0,0490	0,0137	+0,2	—
2	—	0 0274	0.0609	0,4678	0,0489	0,0275	+0,1	+0,1
3	0,0976	0,0411	0,1214	0,6978	0,0976	0,0410	—	—0,1
4	0,0244	0,0411	0,0244	0,6983	0,0244	0,0410	—	—0,1

Din rezultatele obţinute se constată că metoda poate fi aplicată cu succes pentru dozarea zincului şi aluminiului cînd se găsesc împreună într-o soluţie de analizat.

*) p. 48.

La fel, în cazul cînd zincul se află numai în prezenţa fierului, atunci, după separarea zincului şi îndepărtarea excesului de mercaptobenztiazol, aşa cum s-a arătat mai sus, se poate precipita şi fierul, în anumite condiţii, tot cu o - oxichinolină [25].

În mod similar, folosind mercaptobenztiazolul pentru separarea şi dozarea zincului şi o - oxichinolina pentru separarea şi dozarea fierului şi aluminiului, metoda îşi găseşte o aplicare bună pentru dozarea zincului, fierului şi aluminiului, cînd se găsesc împreună într-o soluţie de analizat.

CONCLUZII

Din rezultatele obţinute se constată:

1. Metoda propusă pentru dozarea zincului prin cîntărirea directă a combinaţiei $Zn(C_7H_4NS_2)_2$, după uscare la 115°—120°, este o metodă bună, deoarece această combinaţie se obţine în stare unitară, este stabilă şi are o greutate moleculară mare.

2. Această metodă este simplă, uşor de mînuit şi necesită puţin timp de lucru, deoarece precipitarea se face cantitativ chiar la temperatura camerei, iar filtrarea se face imediat.

3. Dozarea zincului poate fi efectuată şi sub formă de oxid de zinc, prin calcinarea precipitatului de $Zn(C_7H_4NS_2)_2$.

4. Metoda poate fi utilizată şi pentru separarea şi dozarea zincului în prezenţa metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, magneziu, fier şi aluminiu.

Laboratorul de chimie anorganică şi analitică al Universităţii «C. I. Parhon»

НОВЫЙ МЕТОД ОТДЕЛЕНИЯ И ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящем сообщении авторы предлагают новый метод гравиметрического определения цинка и отделения его от некоторых элементов путем использования в качестве осаждающего реактива натриевой соли меркаптобензтиозола, каковой реактив уже ранее применялся авторами для количественного определения других элементов.

Осаждение производится в слабо кислом растворе при комнатной температуре; полученный осадок тотчас же фильтруется, высушивается при температуре в 115—120°, после чего соответствующее соединение $Zn(C_7H_4NS_2)_2$ взвешивается на весах.

Из раствора с большим содержанием кислот эти последние отделяют выпариванием, а затем переходят к осаждению.

Так как в кислых растворах или при наличии кислых солей, одновременно с цинком осаждается и часть реактива, рекомендуется фильтровать осадок через бумажный фильтр и превратить соединение $Zn(C_7H_4NS_2)_2$, путем кальцинирования, в окись свинца.

Предложенный метод может вообще применяться для количественного определения цинка в виде окиси цинка, в присутствии щелочных, аммонийных или щелочно-земельных солей, магния, железа или алюминия; количественное определение этих последних трех элементов можно производить, как обычно, путем осаждения ортооксихинолином.

UNE NOUVELLE MÉTHODE DE SÉPARATION ET DE DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DU ZINC

(RÉSUMÉ)

On propose dans cette Note une nouvelle méthode de dosage gravimétrique et de séparation du zinc de certains autres éléments. Le réactif précipitant a été le sel de sodium du mercaptobenzthiazol, dont les Auteurs se sont déjà servis pour le dosage d'autres éléments.

La précipitation a lieu en solution faiblement acide, à la température ambiante, et le précipité obtenu est immédiatement filtré, puis séché à 115°-120°. La combinaison respective, $Zn(C_7H_4NS_2)_2$, est ensuite pesée.

Dans le cas d'une solution fortement acide, les acides sont éliminés par évaporation, puis on fait précipiter.

Etant donné qu'en solutions acides, où en présence de sels acides, une partie du réactif précipite en même temps que le zinc, on recommande de filtrer le précipité obtenu à travers un filtre en papier et de transformer, en calcinant, la combinaison $Zn(C_7H_4NS_2)_2$, en oxyde de zinc.

La méthode proposée peut également être appliquée au dosage du zinc, généralement sous forme d'oxyde de zinc, en présence des sels alcalins, d'ammonium, alcalinoterreux, de magnésium, fer ou aluminium. Ces trois derniers éléments peuvent être dosés par précipitation à l'ortho-oxyquinoléine, comme d'habitude.

BIBLIOGRAFIE

1. H. Tamm, Chem. News, 1871, t. 24, p. 148.
2. M. Bragard, Z. anal. Chem., 1888, t. 27, p. 212.
3. G. Lösekann u. T. Meyer, Chem. Ztg., 1886, p. 729.
4. M. Austin, Z. anorg. Chem., 1900, t. 22, p. 212.
5. H. Dakin, Z. anal. Chem., 1900, t. 39, p. 273.
6. K. Voigt, Z. angew. Chem., 1909, p. 2282.
7. J. Dick, Z. anal. Chem., 1930, t. 82, p. 401.
8. W. Marckwald u. H. Cebhardt, Z. anorg. Chem., 1925, t. 147, p. 42.
9. G. Spacu, Bul. Soc. Ştiinţe Cluj, 1922, vol. I, p. 361; C., 1923, t. II, p. 508.
10. R. Berg, Z. anal. Chem., 1927, t. 71, p. 171.
11. F. L. Hahn u. K. Vieweg, Z. anal. Chem., 1927, t. 71, p. 122.
12. H. Funk u. M. Ditt, Z. anal. Chem., 1933, t. 91, p. 332.
13. J. Moser u. J. Behr, Z. anorg. Chem., 1924, t. 134, p. 60; Z. anal. Chem., 1924/25, t. 65, p. 186.
14. M. I. Ilinski u. G. Knorre, B. B., 1885, t. 18, p. 699.
15. L. Ciugaev, B. B., 1905, t. 38, p. 2520.
16. G. Spacu u. J. Dick, Z. anal. Chem., 1927, t. 71, p. 97.
17. Je. I. Nikitina, Zavodskaia Laboratoria, 1938, t. 7, p. 162; C. 1939, t. I, p. 1014.
18. P. R. Rây u. M. K. Bose, Z. anal. Chem., 1925, t. 95, p. 400.
19. H. Fischer, C. 1926, t. II, p. 620.
20. W. Prodinger, *Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse.* Die Chemische Analyse, t. XXXVII, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1939, p. 21 şi 120.
21. Gh. Spacu u. M. Kuraš, Bull. de la Soc. des Sciences de Cluj, 1925, t. III, p. 243; Z. anal. Chem., 1935, t. 102, p. 24; 1935, t. 102, p. 108; 1935, t. 104, p. 88.
22. G. Spacu şi Th. Pirtea, Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R., Seria mat. fiz., chim., t. II, nr. 8, august-octombrie 1950, p. 669; t. II, nr. 7, iulie 1950, p. 619; t. II, nr. 10, decembrie 1950, p. 813; Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R., Secţiunea de ştiinţe tehnice şi chimice, t. III, nr. 2—4, iulie-decembrie 1951, p. 403.
23. R. Berg, *Die analytische Verwendung von O-Oxychinolin («Oxin») und seiner Derivate.* Die chemische Analyse, t. XXXIV, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1938.
24. — Z. Anal. chem., 1927, t. 71, p. 23.
25. A. M. Zanko i G. A. Butenko, Zavodskaia Laboratoria, 1936, t. 5, p. 415.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 3—4, 1954

PREPARAREA 4-OXICUMARINEI

DE

C. N. IONESCU

MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R.P.R.

I. SELMICIU, V. NICULESCU, T. GOSTEA şi O. LEOVEANU

Comunicare prezentată în şedinţa din 19 ianuarie 1954

4-oxicumarina este o substanţă cheie pentru mai multe produse importante din punct de vedere farmaceutic.

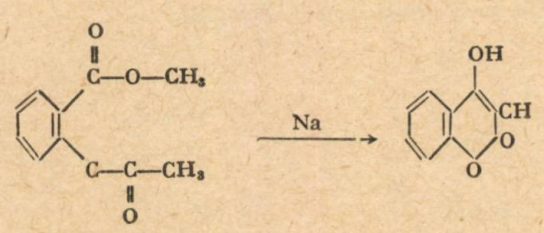
Astfel ea intervine ca produs intermediar la fabricarea dicumarolului (anticoagulant, produs de industria ţării noastre), a pelentanului, anticoagulant superior produs de industria cehoslovacă şi care urmează a fi fabricat şi la noi, precum şi a unor otrăvuri contra animalelor rozătoare, a căror combatere constituie una din cele mai mari probleme economice şi sanitare.

Din aceste motive ne-am preocupat de găsirea unei metode cît mai avantajoase pentru prepararea acestei substanţe.

4-oxicumarina se poate prepara după diferite procedee, dintre care amintim metoda Pauli-Lockemann [1] şi metoda Anschütz [2].

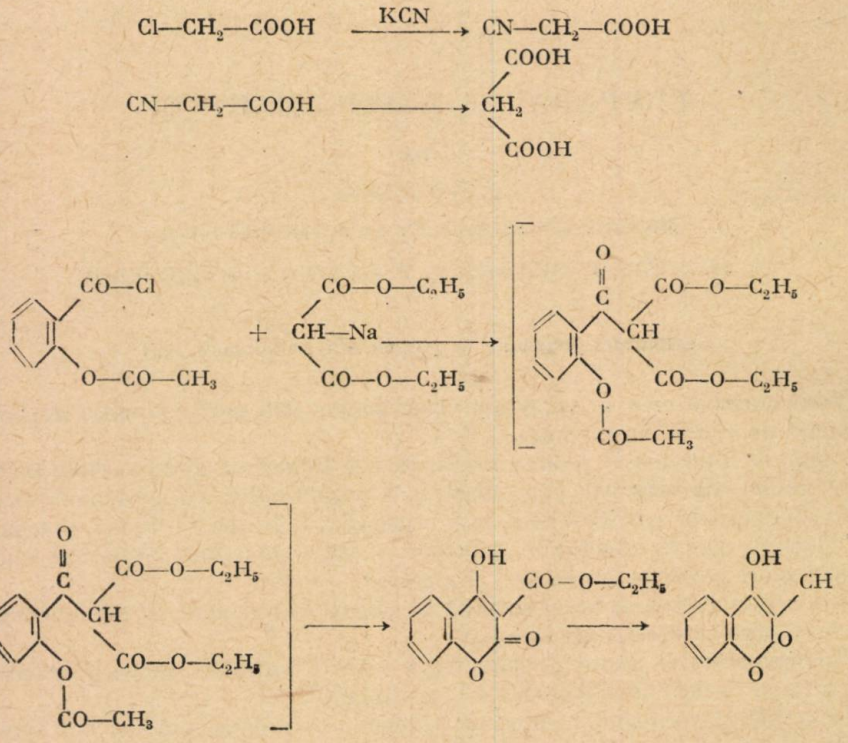
Cercetînd şi verificînd în repetate rînduri aceste două metode, am ajuns la următoarele concluzii:

După metoda Pauli-Lockemann, în care se lucrează introducînd sodiul metalic la 165°—175°C peste esterul metilic al acidului acetilo-salicilic, nu se pot obţine randamente mai mari decît 5—10 % şi, în plus, prezintă un permanent pericol de incendii şi explozii, fapt ce împiedică aplicarea acestei metode pe scară industrială, deşi pe această cale se ajunge la 4-oxicumarină printr-o singură fază:



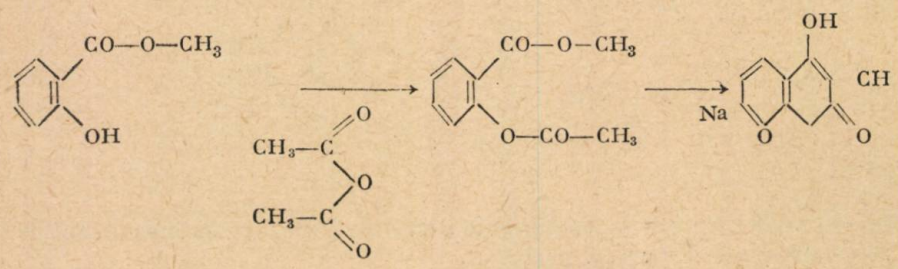
Metoda Anschütz, care dă randamente destul de bune, are inconvenientul de a avea prea multe faze şi repetate purificări.

Astfel se parcurg următoarele faze: acidul monocloracetic, acid cianacetic, esterul acidului malonic, condensarea esterului malonic cu esterul metilic al acidului acetilo-salicilic şi altele. Procesul decurge conform schemei:



Cu toate aceste inconveniente, industria ţării noastre aplica metoda Anschütz în cursul preparării dicumarolului. Ea a părăsit această metodă şi în prezent se lucrează după procedeul elaborat de Academia R.P.R. prin colectivul de chimie farmaceutică şi expus în prezenta lucrare.

Procedeul la care ne-am oprit este o modificare a metodei Pauli-Lockemann, care constă în aceea că reacţia se execută în ulei de parafină şi atmosferă de azot, iar sodiul nereacţionat se distruge cu alcool metilic.



Cu aceste artificii de tehnică, marele inconvenient al metodei Pauli-Lockemann, riscurile de explozii şi incendii care împiedicau aplicarea ei industrială sînt complet înlăturate.

Metoda a fost transpusă în fază pilot la Institutul de cercetări farmaceutice din Bucureşti şi a trecut în producţie fără a se înregistra nici cel mai mic incident.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Într-un vas smălţuit de 30 l se introduc 9,340 kg salicilat de metil, 70 g acid sulfuric concentrat şi se toarnă sub agitare 9,340 kg anhidridă acetică. După o oră şi jumătate, se toarnă acest amestec în fir subţire, într-un vas smălţuit în care se află 33 l apă. Totul se agită bine.

După o agitare de 1/2 oră, se lasă să se desăvîrşească precipitarea esterului timp de 6 ore. După filtrare, se spală produsul cu apă, se esorează şi se usucă la aer (sau maximum la 30°C).

Reacţia de ciclizare se execută într-un vas de fier, prevăzut cu capac, agitator în formă de ancoră cu circa 170 ture/minut, pîlnie de introducere a esterului topit şi tije pentru termometru, care trebuie să vină în contact direct cu masa de reacţie. De asemenea capacul este prevăzut cu o deschidere pentru încărcare şi un refrigerent pentru condensarea substanţelor, ce distilă în timpul reacţiei.

Aparatul este încălzit pe o baie de aer.

În aparat se introduc 14,5 l ulei de parafină, care se încălzeşte treptat pînă la temperatura de 240°C. Se adaugă 1,324 kg sodiu metalic sub formă de bucăţi mici (ca ordine de mărime aproximativ 1—2 g). Introducerea sodiului se poate face sub agitare şi în atmosferă de azot, pentru precauţie. Între timp, se încălzeşte într-un vas smălţuit la temperatura de 60°C, 11,120 kg acetilo-salicilat de metil cu 3,5 l ulei de parafină. Adăugarea se face în fir subţire în decurs de circa 2 ore. În tot timpul adăugării, temperatura va fi menţinută cu atenţie între 245 şi 250°C.

Sub 240°, randamentul reacţiei scade brusc.

Se va regla adăugarea esterului, astfel ca distilarea produşilor secundari să nu fie prea rapidă. După terminarea adăugării se continuă cu încălzirea, sub agitare, timp de o oră şi 3/4, menţinîndu-se temperatura tot timpul între 245 şi 250°C. După terminarea încălzirii, se lasă aparatul să se răcească sub agitare, pînă la temperatura de circa 100°, apoi se opreşte agitarea.

După ce masa de reacţie s-a răcit bine, se filtrează prin pînză la vid, se esorează, iar precipitatul este spălat într-un vas cu benzină. După esorare, precipitatul devine grăunţos.

Pentru a distruge sodiul neintrat în reacţie, precipitatul se tratează cu alcool metilic, iar suspensia obţinută se toarnă într-un vas de fontă smălţuit, ce conţine 56 l apă, la temperatura de 60—70°, cînd totul trece în soluţie.

La această temperatură se precipită răşinile rezultate din reacţie, prin adăugarea unei soluţii de 1530 g acid sulfuric concentrat la 3.200 cm^3 de apă. În momentul cînd se termină adăugarea, pH-ul soluţiei trebuie să fie între 5 şi 6 (la indicator universal). Se filtrează răşinile prin filtru de pînză, iar soluţia obţinută se fierbe cu 1,4 kg cărbune decolorant şi se lasă să se răcească la 20°C. Se filtrează din nou prin pînză şi hîrtie şi filtratul se prinde într-un vas de gresie unde se precipită oxicumarina cu 1,310 kg acid sulfuric concentrat, care a fost diluat cu 4 l apă. Adăugarea se face în fir subţire şi sub continuă agitare; la terminare pH-ul trebuie să fie 2.

După 30 de minute de la precipitare, se filtrează prin pînză şi hîrtie, se spală bine cu apă şi se usucă la 70°C.

Cărbunele se fierbe cu 2 l apă, se filtrează soluţia, iar în lichid se precipită restul de oxicumarină, ce a fost adsorbită pe cărbune.

Randament 22% — 2 kg 4-oxicumarină.

Colectivul de chimie farmaceutică
al Academiei R.P.R.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ 4-ОКСИКУМАРИНА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Авторами был установлен способ изготовления 4-оксикумарина из метилового эстера салициловой кислоты.

Для реакции используется парафиновое масло в атмосфере азота, причем натрий, не подвергшийся реакции, уничтожается метиловым спиртом.

Этот способ был применен в промышленности РНР.

PRÉPARATION DE LA 4-OXYCUMARINE

(RÉSUMÉ)

On établit la méthode de préparation de la 4-oxycumarine à partir de l'ester méthylique de l'acide salicylique.

La réaction s'effectue en milieu d'huile de paraffine et dans une atmosphère d'azote. Le sodium résiduaire est détruit par l'alcool méthylique.

Grâce à ces mesures il a été possible d'appliquer cette méthode à l'échelle industrielle dans la République Populaire Roumaine.

BIBLIOGRAFIE

1. Pauli-Lockemann, Ber. dtsch. Chem. Ges., 1913, t. 48, p. 31.
2. Anschütz, Ber. dtsch. Chem. Ges., 1901, t. 36, p. 465.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 3—4, 1954

OTRAVĂ CONTRA ROZĂTOARELOR DERIVÎND DE LA 4-OXICUMARINĂ

DE

C. N. IONESCU

MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R.P.R.

I. SELMICIU, V. NICULESCU, T. GOSTEA şi O. LEOVEANU

Comunicare prezentată în şedinţa din 19 ianuarie 1954

Este cunoscut că şoarecele şi şobolanul produc pagube considerabile, prin cantităţile de cereale, diverse produse alimentare şi confecţiuni pe care le distrug. De aceea, lupta împotriva lor constituie o problemă de cea mai mare importanţă economică.

Într-un articol anterior, unul dintre noi [1], în colaborare cu ing. A. Miss şi dr. V. Mureşanu, au pus la punct prepararea unui raticid pe bază de clorhidrină a glicerinei, studiindu-i şi proprietăţile biologice. Acest preparat a intrat în producţia industrială.

În planul de cercetări al Academiei, avînd problema: *Substanţe anticoagulante derivînd de la 4-oxicumarină*, ne-am îndreptat cercetările şi spre obţinerea de raticide derivînd de la aceeaşi substanţă.

După datele din literatură [2], derivatul 3. α fenil- β acetil-etil-4 oxicumarina, este un raticid foarte puternic.

Efectul toxic se datoreşte provocării hemoragiilor interne. El se administrează de obicei în amestec cu făină sau talc şi produce o deratizare de 85—100%.

Compusul e toxic şi pentru animalele superioare, dar numai în doze mari, aşa încît intoxicările accidentale sînt puţin probabile.

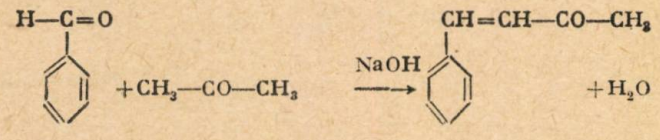
Pentru aplicarea lui în practică e important faptul că acţiunea toxică se instalează lent şi deci nu alarmează rozătoarele, cunoscute ca foarte prudente.

Mersul reacţiei de preparare a acestor substanţe este cunoscut din literatură [3].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. *Prepararea 3α-fenil-β acetil-etil-4-oxicumarină*

a. *Prepararea benzal-acetonei*



Într-un balon de 2 l prevăzut cu agitator mecanic, se introduc 635 g acetonă, 420 g benzaldehidă proaspăt distilată şi 400 cm^3 apă.

Benzaldehida se tratează înainte de distilare cu o soluţie de carbonat de sodiu.

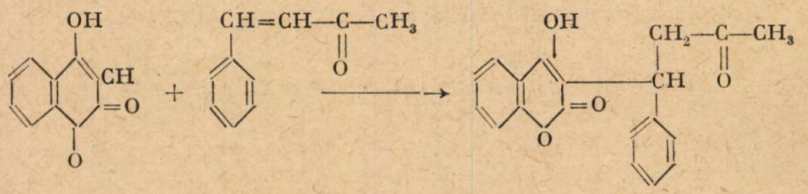
Sub răcire se introduce printr-o pîlnie de picurare, sub agitare continuă, 100 cm^3 de hidroxid de sodiu 10%, în aşa fel încît temperatura să nu depăşească 25—30°C; timpul necesar este circa 1/2 pînă la o oră. După introducerea soluţiei de hidroxid de sodiu, se mai agită 2 1/2 ore.

După acest timp se acidulează cu acid clorhidric diluat, pînă la reacţie acidă faţă de turnesol. Straturile se separă printr-o pîlnie de separare. Stratul apos se extrage cu 100 cm^3 benzen, care se adaugă la stratul uleios.

După eliminarea benzenului pe baia de apă, reziduul se distilă în vid. Produsul distilă la 25 mm/ Hg în interval de 148°—165°C. Produsul redistilat se topeşte la 40°—42°C şi se prezintă ca o masă cristalină care se îngălbeneşte la aer. Randamentul este circa 345 g (60% din randamentul teoretic).

Benzal-acetona este o substanţă iritantă. Se recomandă a se evita orice contact direct cu ea.

b. *Prepararea 3α-fenil-β acetil-etil-4-oxicumarinei*



Într-un balon de 2 l prevăzut cu un agitator mecanic şi refrigerent ascendent, se introduc 35,2 g 4-oxicumarină, 32 g benzal-acetonă şi 500 ml apă şi la urmă 1 ml chinoleină. Amestecul se ţine la fierbere timp de 2 ore, iar după răcire, amestecul se toarnă peste 1000 ml apă cu gheaţă agitînd puternic.

Substanţa formată se separă; prin recristalizare se obţine 3 α-fenil-β acetil-etil-4 oxicumarină cu un grad mare de puritate. Randament 45 g — (67% din randamentul teoretic). Punct de topire = 161° C.

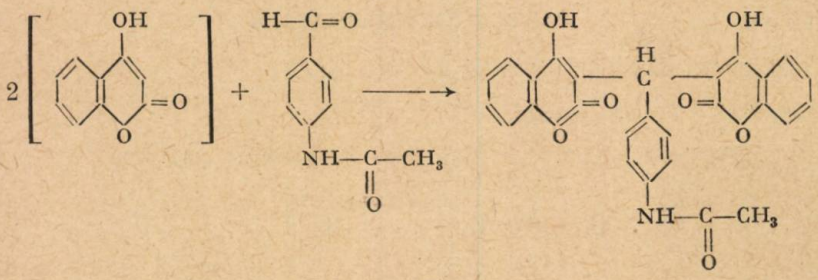
Pentru eventuala aplicare a procedeului pe scară industrială, a preparării 3α-fenil-β acetil-etil-4 oxicumarină, am adus unele modificări dintre care citäm ca originale:

— folosirea apei ca mediu de condensare în locul dioxanului, substanţă de import şi evident mai scumpă, -- obţinînd aceleaşi randamente;

— precum şi înlocuirea piperidinei cu chinoleină, care se produce în ţară.

În afară de preparare a 3 α-fenil-β acetil-etil-4-oxicumarinei s-au sintetizat 4-acetil amino-fenil-metilen bis (4-oxicumarină) p-nitrofenil metilen-bis (4-oxicumarină), p-dimetil amino-fenil-metilen-bis (4-oxicumarină), care au o acţiune asemănătoare cu prima.

2. *Prepararea 4-acetil amino-fenil-metilen bis (4-oxicumarină).*

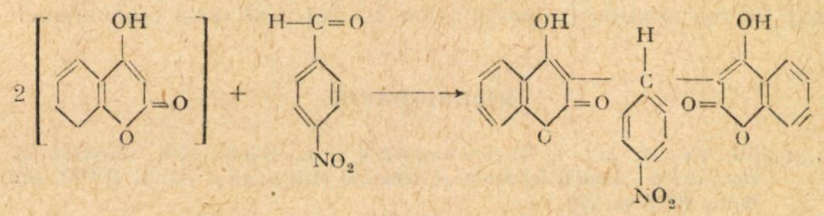


23,5 g 4-oxicumarină, 24,6 g para-acetilamino-benzaldehidă şi 200 ml alcool etilic de 96°, se fierb la reflux timp de o oră.

După acest timp apar cristale; se întrerupe fierberea, se filtrează şi se spală pe filtru cu 200 ml alcool.

Produsul obţinut are punct de topire 255—257° C.

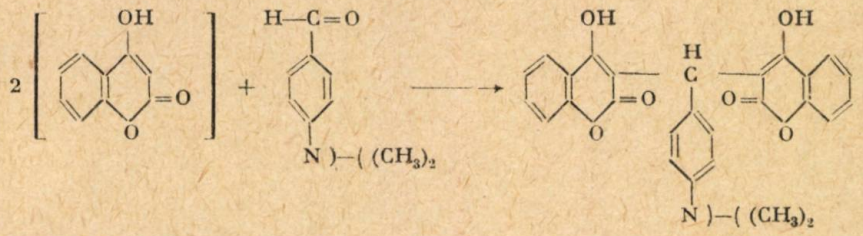
3. *Prepararea nitrofenil-metilen-bis-(4-oxicumarinei)*



23,4 g 4-oxicumarină şi 22,7 g paranitrobenzaldehidă se încălzesc timp de 15 minute în 250 ml alcool etilic de 96°; după acest timp apar cristale. Se mai continuă încălzirea încă 30 de minute. După răcire, amestecul se filtrează şi se spală cu 100 ml alcool etilic.

Punct de topire 234—236° C.

4. *Prepararea p-dimetil amino-fenil-metilen bis-(4-oxicumarinei)*



22,4 g p-dimetil amino-benzaldehidă se încălzeşte la reflux cu 23,4 g 4-oxicumarină în 250 ml alcool etilic de 96°, timp de 30 de minute.

Amestecul se răceşte, se filtrează, se spală cu 50 ml alcool şi se esorează.

Colectivul de chimie farmaceutică
al Academiei R.P.R.

ЯД ДЛЯ УНИЧТОЖЕНИЯ ГРЫЗУНОВ НА ОСНОВЕ 4-ОКСИКУМАРИНА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Для более успешной борьбы с грызунами предлагается способ изготовления α-фенил-β-ацетил-4-оксикумарина.

Способ, описанный в литературе, был усовершенствован и является более экономным вследствие замены диоксана водой, без снижения его производительности и вследствие замены пиперидина кинолеином, производящимся в стране.

UN TOXIQUE À BASE DE 4-OXYCUMARINE CONTRE LES RONGEURS

(RÉSUMÉ)

On décrit la méthode employée pour préparer la α-phényl-β-acétyl-4-oxycumarine qui constitue un moyen actif pour combattre les rongeurs.

La méthode décrite dans la littérature a été perfectionnée en remplaçant le dioxane par l'eau et la pipéridine, par la quinoléine produite dans ce pays, sans amoindrir les rendements. La préparation devient ainsi plus économique.

BIBLIOGRAFIE

1. C. N. Ionescu, A. Miss, V. Mureşanu şi C. Oncescu, *Glicerina de monoclorhidrină*. Lucrările Sesiunii generale ştiinţifice a Acad. R.P.R. din 2—12 iunie 1950, p. 779.
2. M. Reiff, Chem. Rundschau, 1952, t. I, p. 1.
3. A. Bojarnowska, Prezem Chem., 1951, t. 30, nr. VII, p. 451—453.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 3—4, 1954

PREPARAREA 2-ETOXI-BENZAMIDEI

DE

C. N. IONESCU

MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R.P.R.

I. SELMICIU, V. NICULESCU, V. MUREŞANU, ST. ILIE şi N. AVRAM

Comunicare prezentată în şedinţa din 19 ianuarie 1954

În ultimii ani au apărut în terapeutică noi derivaţi ai acidului salicilic folosiţi ca analgezice şi anti-reumatice.

Dintre acestea, salicilamida s-a bucurat de un mare succes, tinzînd în unele ţări să înlocuiască aspirina faţă de care prezintă numeroase avantaje.

O parte dintre autorii acestei Comunicări au pus la punct în Institutul de cercetări farmaceutice din Bucureşti, în laborator şi pilot, metoda de preparare a salicilamidei. S-au introdus o serie de perfecţionări, care au simplificat considerabil procedeul.

Metoda aceasta a intrat în producţie, în industria noastră de medicamente.

După datele din literatură [1], [2], 2-etoxi-benzamida are o acţiune analgezică de 10 ori mai mare decît aspirina, precum şi o acţiune antipiretică remarcabilă.

Avînd înscrisă în planul de cercetări al Academiei R.P.R. problema: *Contribuţii la chimioterapia reumatismului*, am considerat necesar să studiem o metodă de obţinere a 2-etoxi-benzamidei, pe care să o predăm pentru experienţe biologice şi clinice, în scopul de a introduce în terapeutica din ţara noastră noi medicamente folosite în tratamentul reumatismului, boală la care sînt expuse numeroase categorii de muncitori.

1. *Prepararea salicilamidei*

Într-un balon cu fundul rotund şi gît larg de capacitate 1000 cm^3, prevăzut cu agitator mecanic, se introduc 100 g salicilat de metil şi peste acesta se cîntăresc 200 g soluţie amoniac 25%. Se agită bine la rece circa 20 de ore.

Reacţia este terminată cînd în amestec nu se mai găsesc picături de salicilat de metil. Se distilă soluţia apoasă amoniacală pînă încep să apară cristale. Se lasă la rece cînd salicilamida cristalizează. Cristalele sînt separate, iar soluţia de la filtrare se evaporă, pentru a recupera restul de salicilamidă.

Cînd substanţele luate în lucru sînt pure, salicilamida se obţine de la început pură, cu p. t. 138—140°C, de culoare albă.

Cînd salicilamida este puţin colorată, se purifică prin recristalizare şi decolorare cu cărbune.

Recristalizarea se poate face din apă la fierbere 1: 10 părţi, sau din alcool 1: 2 părţi.

Randamentul calitativ al salicilamidei brute şi al salicilamidei purificate este 85—90%.

2. *Prepararea iodurii de etil*

Această preparare s-a efectuat după metoda uzuală [3].

3. *Prepararea 2-etoxi-benzamidei*

Într-un balon cu fund rotund de capacitate 2500 cm³, se aduce soluţia alcoolică de etilat de sodiu, preparat din 1000 cm³ alcool etilic şi 23 g sodiu metalic. Peste soluţia alcoolică de etilat de sodiu se adaugă salicilamidă 137 g şi iodură de etil 156 g.

Se încălzeşte balonul pe baie de apă, la reflux, timp de 6 ore. După 6 ore se distilă alcoolul.

Conţinutul balonului se toarnă în 2500 cm³ apă distilată rece.

Precipită 2-etoxi-benzamida sub formă de pulbere albă gălbuie. Se filtrează la trompă şi se usucă. Se obţin 152 g 2-etoxi-benzamidă (92% din teorie) cu p. t. 128° C.

Se recristalizează din apă, filtrînd la cald.

Colectivul de chimie farmaceutică
al Academiei R.P.R.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ 2-ЭТОКСИБЕНЗАМИДА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Авторами был разработан способ изготовления 2-этоксибензамида, с целью испытать его действие при ревматизме. Это вещество по литературным данным более активно, чем ацетилсалициловая кислота.

PRÉPARATION DE LA 2-ÉTOXY-BENZAMIDE

(RÉSUMÉ)

On a mis au point au laboratoire une méthode de préparation de la 2-étoxy-benzamide, substance qui, d'après la littérature, est beaucoup plus active que l'acide acétylsalicylique. Ces travaux ont été entrepris dans le but d'essayer l'action de cette substance dans le rhumatisme.

BIBLIOGRAFIE

1. Bavin, Macroe, Seymour and Waterhouse, J. Pharm. and Pharmacology 1922, p. 872.
2. Carron, J. Tabart et Mme Jullien, Thérapie, 1922, vol. VII, p. 27.
3. L. Gattermann, Die Praxis des Org. Chemikers, p. 87.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 3 — 4, 1954

PRODUSE ANTICOAGULANTE DE SINTEZĂ

PREPARAREA 2-FENIL-INDADIONEI-1,3

DE

C. N. IONESCU

MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R.P.R.

V. NICULESCU, NICULINA AVRAM şi STELLA ILIE

Comunicare prezentată în şedinţa din 19 ianuarie 1954

Problema preparării substanţelor anticoagulante de sinteză a fost urmărită de noi în cadrul Academiei R.P.R., constituind sarcini de plan.

Am preparat în trecut produse anticoagulante pe bază de 4-oxicumarină. Dintre acestea citãm 3,3 metilen-bis-(4 oxicumarină) (dicumarolul) precum şi esterul etilic al acidului bis-(4 hidroxi-cumarinil)-3 acetic (pelentan), ambele intrate în producţie industrială. Pelentanul s-a dovedit a avea un indice terapeutic mult mai favorabil decît acela al dicumarolului.

Ulterior, cercetările au dovedit că şi derivaţii în constituţia cărora nu intră nucleul cumarinic pot fi dotaţi cu o acţiune anticoagulantă. Dintre aceştia trebuie menţionat 2-fenil-indandiona-1,3, care s-a dovedit foarte indicată în afecţiunile trombo-embolice, inclusiv în trombo-flebite, embolism pulmonar, flebo-tromboză, tromboză coronară, aortică şi cerebrală.

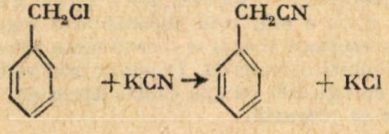
Medicamentul se administrează *per os* şi este capabil să coboare repede nivelul protrombinic, adică în 18—24 ore, permiţînd în acelaşi timp o normalizare a concentraţiei protrombinice, după 24—48 ore, cînd aceasta revine la valoarea sa iniţială.

Eliminarea rapidă şi modul de administrare minimalizează pericolul de hemoragii, ceea ce face ca 2-fenil-indandiona-1,3, să poată fi utilizată în profilaxia şi tratamentul coagulilor intravasculari.

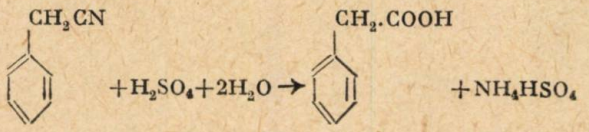
Domeniul întins de aplicare pentru 2-fenil-indandionă-1,3, cît şi modul mai sigur şi mai comod de utilizare, a făcut ca 2-fenil-indandiona-1,3, să fie considerată ca superioară, din punct de vedere chimio-terapic, pelentanului şi mai ales dicumarolului.

Pentru prepararea-2 fenil-indandionei-1,3, s-a urmat următoarea cale:

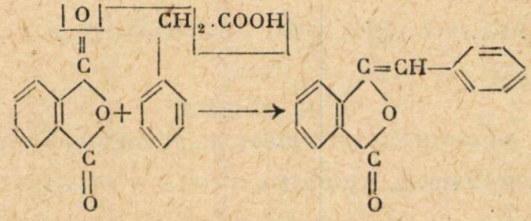
1. S-a preparat cianură de benzil din clorură de benzil cu ajutorul cianurei de potasiu.



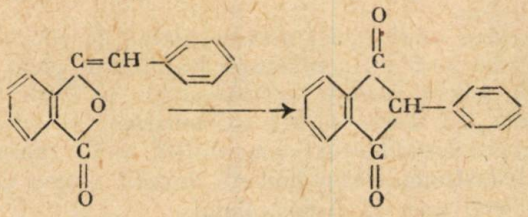
2. Cianura de benzil se transformă în acid fenil acetic, prin saponificare acidă, cu ajutorul acidului sulfuric.



3. Acidul fenil acetic se condensează cu anhidrida ftalică şi se obţine benzal-ftalida.



4. Din benzal-ftalidă, prin încălzire cu soluţie alcoolică de metilat de sodiu se obţine-2 fenil-indandiona-1,3.



Produsul sintetizat de noi, pe calea arătată mai sus, s-a înaintat pentru experienţe biologice în vederea confirmării datelor ce se găsesc în literatură cu privire la eficienţa şi toleranţa acestei substanţe.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. *Prepararea cianurei de benzil*

Într-un balon cu fund rotund de capacitate 2 l, prevăzut cu refrigerent ascendent, se pun 110 ml apă, în care se dizolvă 120 g cianură de potasiu pură. În soluţia încălzită se adaugă încetul cu încetul, prin refrigerent, o soluţie formată din 180 ml clorură de benzil în 250 ml alcool. Amestecul se menţine în uşoară fierbere 4 ore. La răcire, conţinutul balonului se separă în 2 straturi: cel superior are o culoare brun-roşcată. Încă în timpul fierberii se separă pe fund şi pe pereţii vasului cristale de clorură de potasiu.

Cu ajutorul pîlniei de separare se îndepărtează stratul inferior apos, iar stratul alcoolic superior, care conţine cianura de benzil, este distilat pe flacără directă.

La început distilă alcoolul şi apa, apoi termometrul creşte repede la 195°C şi porţiunea care distilă între 195 şi 240 °C se culege separat. Această porţiune se redistilă şi se captează porţiunea între 210 şi 235°C, care este formată mai ales din cianură de benzil.

Se obţin 125 g cianură de benzil, care se prezintă ca un lichid incolor, cu punct de fierbere 231—232°C.

Greutatea specifică = 1,0155 la 18°C.

2. Prepararea acidului fenil-acetic.

Într-un balon cu fund rotund de 750 cm³ se aduce un amestec format din 100 ml apă, 100 ml acid sulfuric concentrat, 100 ml acid acetic şi 100 g cianură de benzil.

Se încălzeşte la reflux circa o oră, cînd saponificarea este practic terminată.

Amestecul se lasă să se răcească şi apoi se toarnă peste 300 ml apă sub energică agitare.

Se filtrează acidul fenil-acetic precipitat. Produsul brut se topeşte sub apă, şi se spală prin decantare de patru ori cu cîte 100 ml apă caldă. Apele de spălare se răcesc cu gheaţă şi acidul fenil-acetic separat se filtrează.

Pentru a obține acidul fenil-acetic pur, produsul obținut mai sus se distilă, culegîndu-se porțiunea dintre 176°—189°C la 50 mm/Hg.

Deoarece acidul-fenil-acetic obținut de noi se întrebuințează ca intermediar, se poate folosi fără să fie distilat.

Se obțin 80—85 g acid fenil-acetic cu p. t. = 76°—77°C.

3. Prepararea benzal-ftalidei.

Într-un balon cu fund rotund și gîtul scurt, de o capacitate 750 cm³, la care este adaptat un dispozitiv de condensare și captare a apei, se pune un amestec format din: 100 g acid fenil-acetic, 110 anhidridă ftalică și 2,5 g acetat de sodiu. Se încălzește amestecul cu o flacără foarte mică, timp de două ore. După răcire se adaugă circa 500 cm³ alcool, se încălzește pe baia de apă, pînă la dizolvarea produsului rezultat din reacție și se fierbe soluția timp de 1/4 oră. În timpul răcirii se formează un mîl de cristale care se filtrează, se spală cu alcool rece și se usucă.

Se obțin 115—117 g benzal-ftalidă cu p. t. = 98°C.

4. Prepararea 2-fenil-indandionei-1,3.

2,2 g benzal-ftalidă se dizolvă în 20 ml alcool metilic la cald și se amestecă cu o soluție formată din 0,3 g sodiu metalic și 30 ml alcool metilic.

Lichidul rezultat devine din incolor, roșu, și prin răcire se întărește formînd o masă de ace fine, de culoare roșie.

Se îndepărtează complet alcoolul, pe baia de apă, și masa de culoare roșie se dizolvă în 25—30 cm³ apă caldă. Produsul recristalizează prin răcire din soluția apoasă.

Prin tratare cu un acid pînă la pH 4—5 se decolorează soluția apoasă a sării de sodiu și se separă un precipitat alb-noroios care se spală cu apă și se recristalizează din 10—20 cm³ alcool fierbinte. Din soluția alcoolică de culoare roșu închis se separă 2 fenil-indandiona sub formă de plăci albe gălbui perlate, care se topesc la 145°C.

Randamente: 61—62%.

Colectivul de chimie farmaceutică
al Academiei R.P.R.

АНТИКОАГУЛЯЦИОННЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА. ПРИГОТОВЛЕНИЕ 2-ФЕНИЛИНДАНДИОН-1,3

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

2-фенилиндандион-1,3, вещество обладающее антикоагуляционным свойством, было приготовлено на основе хлористого бензила и фталевого ангидрида с прохождением фаз цианистого бензила, фенилуксусной кислоты, бензалфталида-2-фенилиндандион-1,3.

PRODUITS ANTICOAGULANTS DE SYNTHÈSE
PRÉPARATION DE LA 2-PHÉNYL-INDANDIONE-1,3

(RÉSUMÉ)

Partant du chlorure de benzyle et de l'anhydride phtalique, on a préparé la 2-phényl-indandione-1,3, qui possède des propriétés anticoagulantes. Les phases successives parcourues sont: le cyanure de benzyle, l'acide phénylacétique, la benzalphtalide, la 2-phényl-indandione-1,3.

BIBLIOGRAFIE

1. Manu, Ber. dtsch. Chem. Ges., 1881, t. 14, p. 1645.
2. R. Adams, A. F. Thal, O. Kamm, A. O. Matthecos, Org. Synth. ed. germ., 1937, p. 436.
3. S. Gabriel, Ber. dtsch. Chem. Ges., 1885, t. 18, p. 3470.
5. Felix Nathansohn, Ber. dtsch. Chem. Ges., 1893, t. 26, p. 2576.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 3 — 4, 1954

SUBSTANŢE ANTICOAGULANTE SINTETICE

DE

C. N. IONESCU
MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R.P.R.

A. GEORGESCU, I. SELMICIU, V. NICULESCU, A. DEMETRESCU,
T. GOSTEA şi O. LEOVEANU

Comunicare prezentată în şedinţa din 19 ianuarie 1954

Sinteza esterului etilic al acidului bis (4-hidroxi-cumarinil) 3-acetic

De mult este cunoscut un anticoagulant natural prezent în organism— heparina — care se foloseşte în clinici din anul 1918 pentru tratamentul trombozelor vasculare.

Acum 10 ani s-a observat apariţia unei boli la bovine, care seamănă cu fenomenele provocate de lipsa vitaminei K, vitamină antihemoragică.

După cercetări mai amănunţite, s-a constatat că boala o prezentau animalele în a căror hrană intra planta *Melilotus Alba*. Din această plantă a fost izolată o substanţă, care s-a dovedit identică cu substanţa sintetizată încă din 1903— 3,3′ metilen bis (4-oxicumarina) — care se obţine prin condensarea a două molecule de 4-oxicumarină, cu o moleculă de formaldehidă. După descoperirea proprietăţilor anticoagulante ale acestei substanţe, ea a fost introdusă în terapeutică, sub diferite denumiri.

Dicumarolul sau 3,3′ metilen bis (4-oxicumarină) prezintă şi unele inconveniente, dintre care citãm: o toxicitate relativ ridicată şi o administrare dificilă.

Pentru a înlătura aceste inconveniente, cercetările noastre s-au îndreptat spre sintetizarea unor substanţe mai puţin toxice şi totodată spre punerea la punct a unei metode de preparare a 4-oxicumarinei, adaptabilă posibilităţilor industriei ţării noastre.

Sinteza 4-oxicumarinei a fost descrisă într-o Comunicare anterioară.

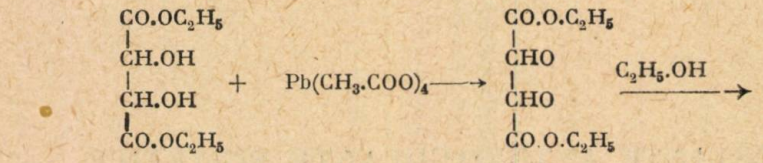
În 1944, cercetătorul cehoslovac I. R o s i c k y [1] a propus ca anticoagulant esterul etilic al acidului bis (4-hidroxi-cumarinil) 3-acetic.

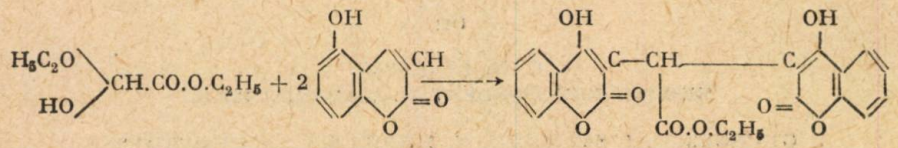
Această substanţă a fost lansată de industria cehoslovacă sub numele de pelentan. Pelentanul se administrează sub formă de comprimate de cîte 0,3 g. Administrarea *per os* scade valoarea protrombinei, motiv pentru care se foloseşte împotriva trombozelor arteriale şi venoase [2] şi [3] .

Avînd o eliminare mai rapidă, pelentanul nu prezintă riscuri de accidente şi poate fi întrebuinţat şi în tratament ambulatoriu, ceea ce constituie un mare avantaj faţă de dicumarolul, produs de industria ţării noastre. În prezent, indus-

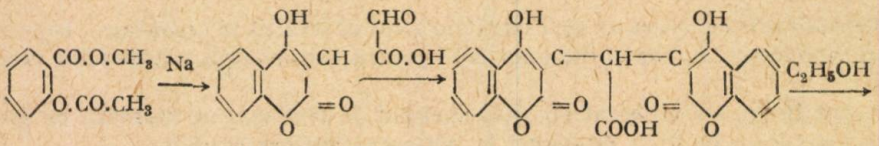
tria de medicamente din R.P.R. a început fabricarea pelentanului, după metoda stabilită de noi şi expusă în prezenta lucrare.

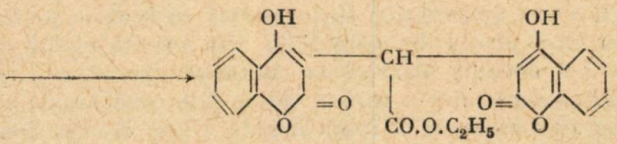
I. Rosicky a preparat pelentanul după schema următoare:





Metoda este cam anevoioasă şi de aceea am căutat o cale mai simplă pentru prepararea acestei substanţe, adaptabilă posibilităţilor industriei noastre, inspirîndu-ne dintr-o publicaţie a lui K. Fucik, Z. Prohaska, V. Cehova [4] cît şi dintr-o lucrare a lui D. Beke [5], am reuşit să preparăm esterul etilic al acidului bis (4-hidroxi-cumarinil) 3-acetic, în modul următor:





Se condensează 4-oxicumarina cu acidul glioxilic, iar acidul astfel obţinut se esterifică cu alcool etilic şi se obţine esterul etilic al acidului bis (4-hidroxi-cumarinil)-3-acetic.

La sinteza esterului etilic al acidului bis (4-hidroxi-cumarinil) 3-acetic intră ca materii prime principale 4-oxicumarina, a cărei preparare a fost descrisă într-o Comunicare anterioară şi acidul glioxilic, a cărui obţinere a necesitat un studiu mai amănunţit.

Acidul glioxilic studiat pentru întîia oară în anul 1856 [6] se poate obţine prin reducerea acidului oxalic în soluţie apoasă cu amalgam de sodiu [7] sau prin reducerea cu zinc şi acid sulfuric sau cu pulbere de magneziu.

El mai poate fi preparat prin hidroliza acidului dibromacetic sau prin decarboxilarea acidului dibrom malonic [8].

Din tatonările noastre am găsit că cea mai indicată metodă pentru prepararea acidului glioxilic adaptabilă producţiei industriale este reducerea electrolitică a acidului oxalic.

J. Tafel [9] a fost primul care a obţinut acid glioxilic electrolitic prin reducerea acidului oxalic cu electrozi de plumb şi mercur în soluţie diluată de acid sulfuric la 10°C.

Kinzelberger [2] reduce acidul oxalic la temperatura de maximum 15°C, în soluție de acid sulfuric.

Un alt brevet [10] reduce acidu oxalic în soluție sulfurică la 7—10°C, la care a adăugat un amalgam alcalin, iar firma Bayer a propus alte amalgame de diferite metale pentru catozi. Randamentul în curent ar ajunge la 64% (la 18°C), tensiunea folosită este de 6 V, intensitatea de 50 de A fără a indica densitatea curentului.

Randamentul în acid glioxilic ar atinge 74%.

După cum se vede, literatura nu dă indicații suficiente pentru obținerea acidului glioxilic pe cale electrolitică.

Contribuții importante aduce W. Mohrschultz [11] atît la prepararea acidului glioxilic pe cale electrolitică, cît și la dozarea sa.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Prepararea electrolitică a acidului glioxilic

Reducerea s-a efectuat cu anozi de plumb și catozi de mercur. Legătura catodului cu sursa de curent se face prin lame de plumb amalgamate, avînd jumătate din suprafața anozilor.

Anodul este așezat într-o diafragmă acido-rezistentă, în care se află o soluție de acid sulfuric 5 N spre a împiedica pe cît posibil difuzarea acidului oxalic în spațiul anodic, în timpul electrolizei.

Catolitul este format dintr-o soluție de acid oxalic 1,6 N, în soluție de acid sulfuric 0,5 N. Soluția de acid oxalic corespunde solubilității sale maxime la 20°C, care este de 10,2%.

Rolul acidului sulfuric este de a retrograda disocierea acidului oxalic, care disociază astfel în prima treaptă, fapt care contribuie pe lîngă temperatura joasă la care se lucrează, ca reducerea să se facă numai la o singură funcție carboxilică.

Temperatura catolitului este menținută între 10°—15°C. Urcarea temperaturii pînă la 20°C nu micșorează randamentul în acid glioxilic și nu mărește cantitatea de produși secundari. Egalizarea temperaturii se face prin agitare mecanică.

Durata electrolizei este calculată în raport cu reacția de reducere:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CHO \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O$$

și electroliza nu trebuie condusă mai mult decît timpul calculat. În caz contrar, randamentul în acid glioxilic scade simțitor, mărindu-se cantitatea de acid glicolic.

Densitatea curentului stabilită de noi este de 0,10 amperi pe cm^2 (densitatea neîntîlnită în literatură ca fiind studiată), iar tensiunea este de 8,5 V. Această intensitate a fost menținută la 10 A timp de 3 ore și 52 minute, atît cît cere teoria pentru reducerea cantității luată de noi în lucru.

Din acesta se iau probe din 30 în 30 de minute, cîte 1 cm^3 care se înlocuiește cu 1 cm^3 din soluția inițială, din care s-a preparat o cantitate mai mare, pentru a avea aceleași condiții la 4—5 electrolize.

Alte probe au fost studiate cu o rezistență de pornire cu cheie, fapt care dă posibilitatea fixării rezistenței inițiale, pentru a obține un curent cu intensitatea

iniţială de 10 A, intensitate care scade pînă la 6 A la sfîrşitul teoretic al timpului de electroliză datorită scăderii conductibilităţii electrolitului.

Această determinare este exactă în limitele toleranţei de ± 0,25 A, care reprezintă sensibilitatea ampermetrului întrebuinţat.

Cantitatea de acid sulfuric din spaţiul catodic descreşte pe măsură ce electroliza înaintează.

Tabloul nr. 1

Acid sulfuric g% în timpul electrolizei, în spaţiul catodic şi anodic

Timp minute	H_2SO_4 g %		Timp minute	H_2SO_4 g %	
	sp. catodic	sp. anodic		sp. catodic	sp. anodic
0	2,5360	22,30	150	2,0300	
30	2,5160		180	1,9484	
60	2,4580		210	1,8454	
90	2,2842		240	1,7194	31,36
120	2,2380		270	1,6578	

Dozarea acidului s-a făcut gravimetric. Din datele tabloului nr. 1 şi ale curbei din figura 1, se constată că acidul sulfuric scade de la 2,53% pînă la 1,71% în spaţiul catodic, iar în spaţiul anodic creşte de la 22,30% la 31,36% adică + 9,06%.

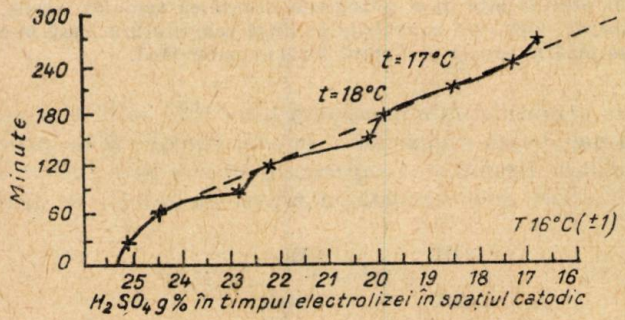


Fig. 1

Concentraţia anolitului în acid sulfuric: 22,30 g% la începutul electrolizei; 31,36 g% la sfîrşitul electrolizei. Creşte cu 9,06 g după 3 ore şi 52 de minute.

Tabloul nr. 2 redă, după datele analitice, în raport cu timpul, cantităţile de acid oxalic redus şi acid glioxilic format, faţă de cantităţile teoretice.

Aceleaşi date sînt reprezentate şi în graficul din figura 2.

Analizînd datele cifrice ale tabloului, reiese că în prima jumătate de oră reducerea acidului oxalic se efectuează în proporţie de 100%.

În următoarea jumătate de oră circa 90% şi se menţine aproape două ore la această valoare.

Tabloul nr. 2

Tablou comparativ între valorile teoretice și practice obținute la reducerea acidului oxalic

Minute	$(COOH)_2 . 2H_2O$ redus teoret.	$(COOH)_2 . 2H_2O$ redus pract.	$CHO\text{-}COOH.H_2O$ teoretic	$CHO\text{-}COOH.H_2O$ practic
30	11,7500	11,6500	8,790	5,7069
60	23,5000	21,9735	17,1580	13,5270
90	35,2500	31,3065	25,7370	19,3590
120	47,0000	44,2933	34,3160	26,1810
150	58,7500	54,6156	42,8950	31,6620
180	70,5000	61,6203	51,4740	37,8180
210	82,2500	69,9300	60,0530	42,7110
240	94,0000	75,6027	68,6320	46,3230
270	105,7500	79,9128	77,2210	48,5840

Determinarea s-a făcut cu o soluție conținînd 91,3205 g acid oxalic.

Deci în primele 2 ore randamentul este în medie de 90%, apoi scade pînă la 65% în ora a 3-a și a 4-a, ajungînd la sfîrșitul timpului teoretic (3 ore și 52 minute) la 48%. Continuînd electroliza încă 30 de minute peste timpul prevăzut, se ajunge final la 36%.

Randamentul în acid glioxilic este cuprins în primele 2 ore între 80—90%, în a 3-a scade la 70%, în a 4-a scade la 41%, iar peste timpul teoretic scade brusc la 25%.

Randamentul practic este de 69,55, iar media randamentelor determinate din 30 în 30 de minute este de 73,10%.

Pentru a obține un randament cît mai mare, din datele de mai sus rezultă că în tot timpul electrolizei concentația în acid oxalic nu trebuie să scadă sub 5,2 g%, limită la care randamentul începe să se micșoreze simțitor.

Din tabloul nr. 1 se vede că în cursul electrolizei și concentrația în acid sulfuric scade; ea fiind un factor care influențează randamentele, trebuie menținută constantă prin adăugire de noi cantități de sodiu.

Admițînd faptul că tot hidrogenul care se dezvoltă la catod ar servi la reducerea unei grupe carboxil, se calculează că în condițiile metodei experimentate (de 0,1 A/cm; V = 8,5) se reduc 91,2285 g acid oxalic în 3 ore și 52 de minute. Practic au loc pierderi în curent din cauza reacțiilor secundare, care sînt cu atît mai puternice, cu cît concentrația în acid oxalic și acid sulfuric scade, iar concentrația în acid glioxilic crește.

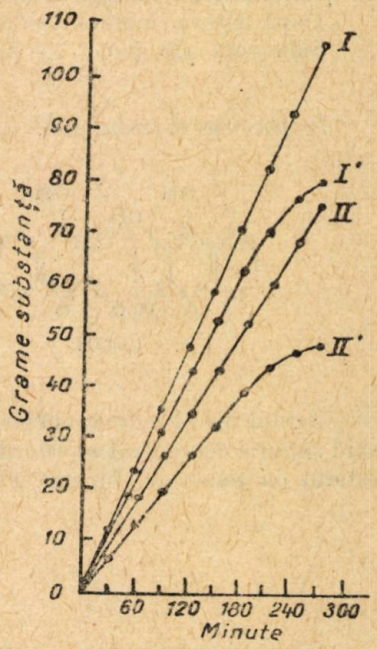


Fig. 2

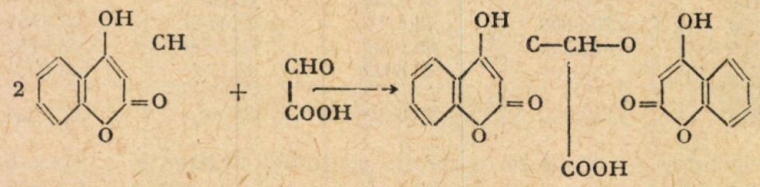
D = 0,1 amp/cm²
I = $HO_2C.CO_2H.2H_2O$ redus teoretic
I' = $HO_2C.CO_2H.2H_2O$ redus practic
II = $CHO.CO_2H.H_2O$ redus teoretic
II' = $CHO.CO_2H.H_2O$ redus practic

Dovada că și acidul glioxilic suferă transformări prin continuarea electrolizei peste timpul teoretic, o constituie scăderea bruscă a randamentului său electrochimic.

În determinările noastre am constatat că timpul electrolizei nu trebuie depăşit, operaţia poate fi considerată ca încheiată după 4 ore, cînd se obţine un randament de 69,55%.

Acidul glioxilic rezultat în timpul electrolizei s-a dozat sub formă de semicarbazonă, fiind metoda cea mai indicată pentru condiţiile noastre de lucru. Metodele oxidative încercate de noi (manganimetric, iodometric, acid cromic, sol. Fehling) precum şi precipitarea cu fenilhidrazonă nu au dat rezultate mulţumitoare.

Prepararea acidului bis (4-hidroxi-cumarinil) 3-acetic. 4-oxicumarina se dizolvă

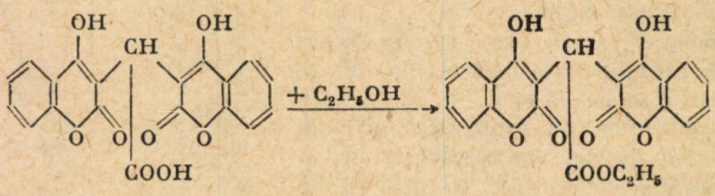


în apă fierbinte, se adaugă acid acetic concentrat şi o soluţie de acid glioxilic 2,5%.

După cîteva minute acidul precipită.

Substanţa are punct de fuziune 215°C.

Prepararea esterului etilic al acidului bis (4-hidroxi-cumarinil) 3-acetic



Acidul bis (4-hidroxi-cumarinil) 3-acetic se dizolvă în alcool etilic, se adaugă acid sulfuric concentrat se esterifică la reflux timp de 15 ore. După răcire se obţine esterul cu punct de fuziune 174—175°C.

Colectivul de chimie farmaceutică
al Academiei R.P.R.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНТИКОАГУЛЯЦИОННЫЕ ВЕЩЕСТВА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Авторами был установлен способ изготовления антикоагуляционного вещества — этиловый эстер бис (4-гидрокси-кумаринил) 3-уксуснокислой кислоты (пелентан). Исходят из 4-оксикумарина и глиоксаловой кислоты.

Были уточнены условия электролитического восстановления оксаловой кислоты в глиоксаловую.

SUBSTANCES ANTICOAGULANTES SYNTHÉTIQUES

(RÉSUMÉ)

On a établi une méthode de préparation de l'anticoagulant dénommé *Pelentan;* cette substance est l'ester éthylique de l'acide bis-(4-hydroxy-cumarinil) 3-acétique. La méthode a pour point de départ l'acide glyoxalique et la 4-oxycumarine.

On a précisé les conditions de réduction électrolytique de l'acide oxalique jusqu'à l'acide glyoxalique.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Rosicky, Ceskolekarny, C. 1944, t. 83, p. 1290.
2. Kinzelberger, D.R.P. 163, 842, 1903; D.R.P. 210, 693, 1904.
3. V. G. Andreenko, Uspehii Sovremennoi biologhii, 1951, t. 32, nr. 4, p. 89.
4. K. Fucik, Z. Prohaska, V. Cehova, Bull. Soc. Chim. de France, 1949, p. 99.
5. D. Beke, Magyar Kemikus Lapja, 1949, t. IV, p. 344.
6. Debus, A. t. 100, p. 2—12; A. t. 338, p. 336—346.
7. Church, A. t. 130, p. 49.
8. Conrad şi Reinbach, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1817, t. 35.
9. J. Tafel, Ber. dtsch. Chem. Ges., 1904, t. 37, p. 3159; Ber. dtsch. Chem. Ges. 1901, t. 34, p. 187.
10. R. Bak. Pow. Comp. D.R.P. 392, 866, 1912.
11. W. Mohrschultz, Z. f. Elektrochemie, t. 32, nr. 9, p. 134.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 3—4, 1954

ALICINA, FITONCIDUL DIN *ALLIUM SATIVUM*

DE

C. N. IONESCU
MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R.P.R.

A. ICHIM şi S. ZINGHER

Comunicare prezentată în şedinţa din 19 ianuarie 1954

Întrebuinţarea usturoiului (*Allium sativum*, familia Liliacee) în medicina populară, ca remediu profilactic şi curativ, este cunoscută de timp îndelungat, în tratamentul unor afecţiuni foarte diferite, cum ar fi tifosul, dizenteria, tuberculoza pulmonară, holera, arterioscleroza, hipertonia etc.

Aceste întrebuinţări variază nu numai cu natura bolilor, ci şi cu natura cunoştinţelor bazate pe observaţie şi obişnuinţă, de la un popor la altul [1].

Studiile pentru valorificarea şi fundamentarea ştiinţifică a cunoştinţelor populare în această problemă au fost iniţiate de prof. B. P. Tokin din Tomsk, ale cărui experienţe impresionant de simple au fost izvorul unor cercetări minuţioase întreprinse în numeroase institute din Uniunea Sovietică şi alte ţări.

Profesorul Tokin a arătat, încă din 1928, că plantele superioare au însuşirea de a sintetiza substanţe volatile cu proprietăţi antibiotice însemnate, faţă de germeni şi protozoare, pentru care a propus denumirea de *Fitoncide* [2].

Plantele superioare, în evoluţia lor, pe lîngă aparate specializate pentru anumite funcţiuni, au căpătat şi această însuşire de a sintetiza substanţe volatile cu proprietăţi antibiotice, cu ajutorul cărora planta se autosterilizează [3].

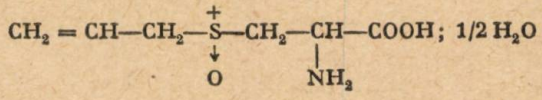
Dr. Ivanovici din Tomsk a studiat cîteva mii de specii botanice, stabilind că dintre toate, speciile de *Allium* elaborează substanţe a căror acţiune antibiotică este deosebit de puternică atît asupra germenilor gram pozitivi, cît şi asupra celor gram negativi. Ceea ce a atras atenţia în mod deosebit a fost acţiunea netă asupra vibrionului holeric [4].

Principiul activ din speciile de *Allium*, denumit *alicină*, a fost izolat în stare pură în 1944 şi sintetizat în 1947, de Cavalitto şi colaboratorii săi, constituind o preocupare de studii în numeroase laboratoare din Uniunea Sovietică, R.P. Chineză, R. D. Germană, Elveţia, Franţa, Italia, Anglia [5] şi [6].

Rezumînd datele apărute în literatură, Semiakin şi Hohlov [5] au arătat că în celulele bulbilor de *Allium sativum*, alicina se află legată într-o combinaţie, presupusă, la început, de unii cercetători a fi de natură glucosidică şi denumită aliină.

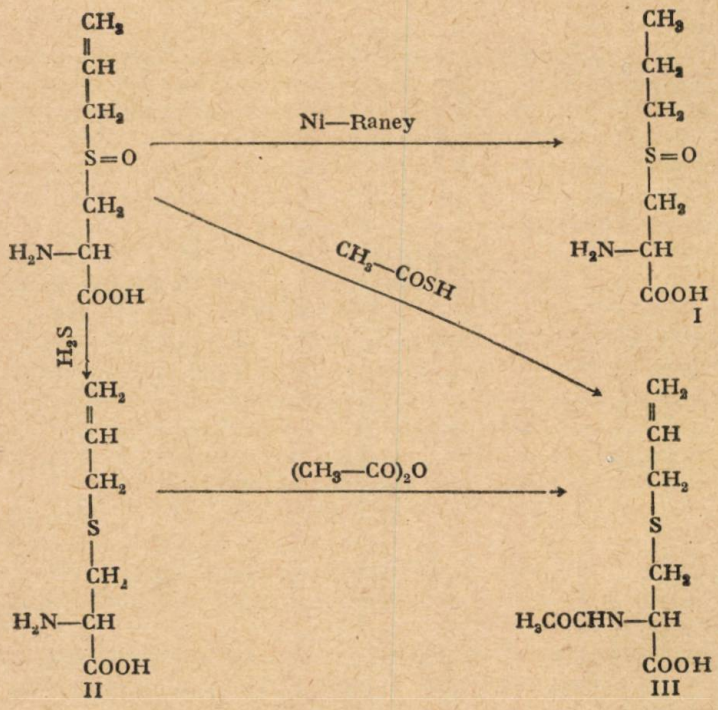
Aceasta a fost separată în stare pură şi supusă determinărilor analitice, stabilindu-se că formula sa chimică este cea corespunzătoare unui tio-amino-acid.

Aliina este un sulfoxid de alil cisteină, substanţă cristalizată cu o jumătate moleculă de apă, optic activă, avînd $(\alpha)_D^{21} = -62{,}8°$, care se topeşte cu descompunere la 163°—165°.



Prin hidrogenare catalitică în prezenţa de nikel-Raney se obţine *dihidroaliina* — formula I din schema 1 care, spre deosebire de aliină, cristalizează dintr-un amestec de acetonă-apă, fără apă de cristalizare.

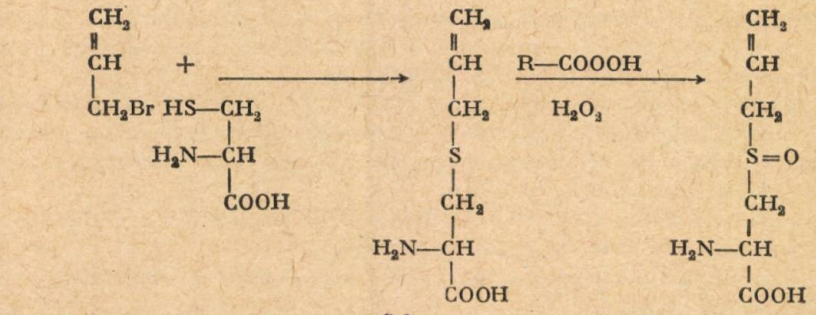
Reducerea aliinei cu hidrogen sulfurat sau cu cisteină duce la obţinerea *dezoxoaliinei* (II) sau alilcisteinei, care prin acetilare cu anhidridă acetică, trece în *S-alil-N-acetil cisteină* (III) (dezoxoaliina acetilată). Acelaşi compus se obţine prin acetilarea directă a aliinei cu acid tioacetic.



Schema 1

Aceste reacţii odată cunoscute, nu au mai lăsat nici o îndoială asupra formulei chimice a aliinei şi în acelaşi timp au deschis drumul spre sinteza dezoxoaliinei, prin oxidarea căreia s-a obţinut aliina sintetică, confirmîndu-se astfel constituţia sa chimică.

Prin reacţia dintre bromura de alil şi l-cisteina, s-a obţinut dezoxoaliina, care oxidată cu acizi percarbonici sau cu peroxid de hidrogen, trece în aliină (schema 2),

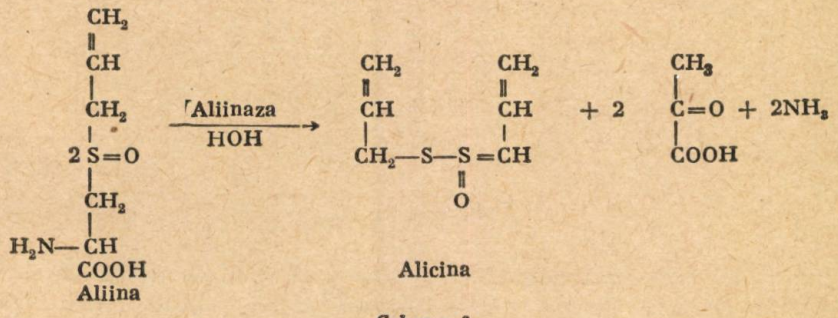


Schema 2

Aliina obţinută pe această cale cristalizează cu o jumătate moleculă de apă, însă nu este identică cu aliina naturală, deoarece se topeşte cu descompunere la 148°, iar puterea rotatorie specifică ($\alpha_D^{20} = -12°$.

S-a explicat aceasta, prin faptul că aliina sintetică este un racemic, rezultat al asimetriei atomului de sulf. La formarea aliinei prin oxidarea dezoxoaliinei (-S-alil-cisteină) apare un centru nou de asimetrie — datorită atomului de sulf [5].

În bulbii de *Allium sativum*, aliina se află în celule separate de cele care conţin o enzimă specifică, *aliinaza*, sub acţiunea căreia, în prezenţa apei, aliina se scindează punînd în libertate alicină, amoniac şi acid piruvic (schema 3).



Schema 3

Sub acţiunea aliinazei, aliina sintetică suferă aceeaşi transformare hidrolitică.

Aliina, atît produsul natural, cît şi cel sintetic nu are activitate antibiotică; acest efect se obţine numai după hidroliza enzimatică şi se datoreşte alicinei, substanţă fitoncidă.

Alicina este deci un tiosulfoxid de dialil ce rezultă prin hidroliza enzimatică a aliinei

$$\text{Aliina} \xrightarrow[\text{apa}]{\text{aliinaza}} \text{alicina}$$

Alicina a fost obţinută urmînd această schemă, după ce în prima fază a fost izolată aliina în stare pură din bulbii de *Allium sativum*.

Alicina este un ulei galben, citrin, mobil, cu miros specific de usturoi, insolubilă în apă, solubilă în alcool, eter, benzol, cloroform şi foarte puţin în eter de petrol.

Decolorează soluţia de permanganat de potasiu şi apa de brom. Prin fierbere cu acizi minerali sau alcalii se descompune, iar prin reducere cu staniu şi acid clorhidric trece în alil-mercaptan; alicina nu poate fi supusă distilării nici chiar la presiune scăzută, din cauza uşurinţei cu care se descompune.

Determinările microbiologice au arătat că *in vitro*, în culturi pe agar, acţiunea alicinei este netă asupra protozoarelor şi a unor suşe de bacterii gram pozitive şi gram negative, dintre care se menţionează: *B. difteriae, vibrio choleri* şi grupa tifos, *disenteriae perfringens* şi B.C.G.

În diluţii 1/85 000 şi 1/125 000 inhibă creşterea stafilococului, streptococului, *B. disenteriae, vibrio choleri, B. tiphosum* etc. [7].

Obţinerea alicinei din plantă necesită, aşa cum am amintit, două faze:

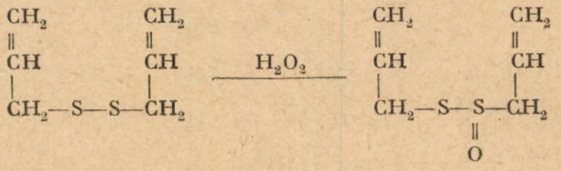
1. Extragerea aliinei.
2. Hidroliza enzimatică a aliinei.

Această cale este anevoioasă, pentru că extragerea aliinei comportă operaţiuni delicate, iar cantitatea ce se poate obţine este foarte mică (din 20 kg bulbi proaspeţi de usturoi se pot extrage 400 mg aliină).

Totuşi acţiunea sa antibiotică interesantă, cu un spectru foarte întins, a fost un îndemn pentru a cerceta obţinerea alicinei prin sinteză chimică, lărgind astfel posibilităţile unei eventuale aplicări în practică a proprietăţilor sale antibiotice.

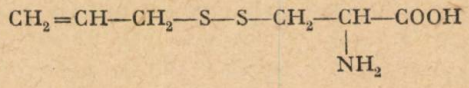
S-a studiat astfel sinteza unor compuşi, asemănători ca structură cu alicina naturală, din clasa esterilor alil-tiosulfonici, precum şi sinteza unui produs identic cu principiul natural.

Alicina sintetică a fost obţinută prin oxidarea disulfurii de dialil cu peroxid de hidrogen [8] (schema 4).



Schema 4

Proprietăţile fizico-chimice şi antibiotice ale produsului de sinteză sînt identice cu ale alicinei naturale. Alicina reacţionează cu l-cisteina, pentru a forma S-tio-alil-cisteina, substanţă cristalizată ce se topeşte la 148° cu descompunere.



Această proprietate de a bloca substanţele cu grupe-SH libere, explică în parte modul de acţiune al alicinei. Aceste substanţe, cisteină, glutation, cu rol important în reacţiile de oxido-reducere ale celulei vii, fiind blocate, echilibrul dinamic al acestor reacţii este deranjat, fenomenele vitale fiind interceptate în acest punct [6].

Lucrările efectuate de noi, în cadrul acestei probleme, au avut ca scop studiul obţinerii unor preparate cu acţiune antibiotică, urmînd datele generale expuse în literatură, atît pe cale extractivă, folosind ca materie primă bulbii de *Allium sativum*, cît şi prin sinteză chimică.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

a. *Preparate obținute prin extracție*

Din bulbii proaspeți de *Allium sativum* au fost obținute următoarele preparate:

1. Uleiul de constituție complexă, reprezentînd un amestec de alicină, monosulfură, disulfură și sulfoxid de dialil, a fost obținut prin extracție cu alcool a drogei, antrenarea cu vapori a reziduului și extragerea antrenatului cu eter [9].

2. Extractul alcoolic a fost preparat prin macerarea timp de 14 zile, a bulbilor zdrobiți, în alcool de 95° [10], orientîndu-ne după lucrările efectuate de Harcenko și Ianovici asupra extractului din *Allium cepa.*

3. Pornind de la părerea unor cercetători, că acțiunea antibiotică s-ar datora nu numai fracțiunilor volatile ci și unor alte substanțe aflate în sucul celulei [11], am preparat un suc prin presarea bulbilor de *Allium sativum.* După precipitarea la cald a proteinelor, lichidul este filtrat și înfiolat.

4. Pulberea uscată obținută prin pulverizarea bulbilor înghețați.

Dintre toate aceste preparate, în experimentările microbiologice, cel mai activ s-a dovedit a fi această pulbere, în care, aliina (proantibioticul) și aliinaza (enzima specifică) sînt reținute în resturile celulare din care este constituită pulberea.

S-a putut constata că mirosul specific al usturoiului se declanșează numai odată cu zdrobirea bulbilor, deci în momentul în care aliinaza poate acționa, venind în contact cu aliina, care suferă hidroliza enzimatică.

Este interesant de notat că preparatele, în care enzima a fost blocată sau distrusă, nu au nici miros nici gust caracteristic [7].

Metoda de preparare a acestei pulberi are ca scop tocmai eliminarea acțiunii enzimei. Aceasta am realizat-o prin înghețarea bulbilor cu zăpadă carbonică și pulverizarea bulbilor înghețați sub acetonă. În felul acesta, la temperatura joasă (— 40°) aliinaza nu poate acționa, iar apa este eliminată în timpul sfărîmării bulbilor sub acetonă. După filtrare, masa obținută este uscată la 60 — 70° și apoi pulverizată fin.

Este o pulbere albă, ușor gălbuie, fără miros, aspră la pipăit și avidă de apă. La adăugare de apă, la temperatura de 37 — 38°, are loc hidroliza enzimatică din care rezultă antibioticul alicina.

Acetona rămasă după pulverizarea bulbilor nu conține sulfurile sau sulfoxizii de dialil (constituienții uleiului de extracție) indicînd astfel că aceste sulfuri nu există libere în plantă.

Experimentările microbiologice cu această pulbere au arătat o pronunțată activitate a produsului, prin obținerea unor zone de inhibiție asupra germenilor cu care s-a lucrat, astfel:

0,20 g pulbere suspendată în 1/2 cm³ apă:

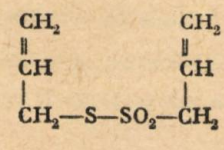
	18 ore	*48 ore*
Streptococ A	60 mm	20 mm
Stafilococ A	75 mm	70 mm
B. Coli	27,5 mm	22 mm
Shigella Flexneri	42 mm	40 mm

Comparînd aceste rezultate cu acelea obținute cu ceilalți produși enumerați și în special cu acelea obținute cu uleiul extras prin procedeul amintit, se poate presupune că activitatea vizibil mai mare a pulberii se datorește numai cantității mai mari de alicină. Aceasta pentru că hidroliza aliinei din pulbere se produce în condiții mult mai blînde decît în cazul operațiilor de extracție a uleiului, cînd parte din alicina formată se descompune, transformîndu-se în sulfuri de alil care altfel nu există libere în plantă.

b. *Preparate obținute prin sinteză*

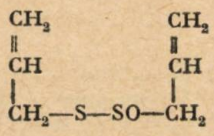
Prin sinteza chimică, urmînd indicațiile din literatura consultată, au fost obținuți 3 produși:

1. *Pseudoalicina*



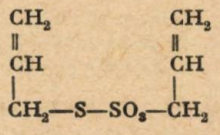
obţinută prin metoda cercetătorilor sovietici Belous şi Postovski.

2. *Alicina*



obţinută prin oxidarea disulfurii de dialil. [5] [6] şi [8].

3. *Aliltiosulfonatul de alil*



obţinut pe baza unei scheme propuse de noi.

Experimentările microbiologice au scos în evidenţă acţiunea puternică a alicinei sintetice, identică cu a alicinei naturale, substanţă asupra căreia am insistat în experienţele de laborator.

Sinteza acesteia cuprinde 3 faze şi anume:

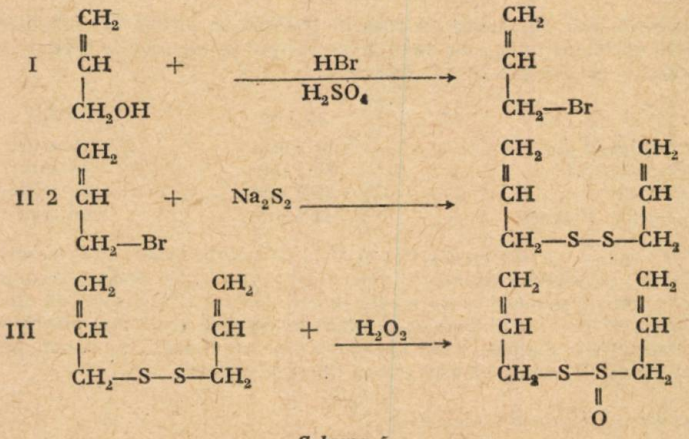
1. Esterificarea alcoolului alilic la bromură de alil s-a executat după un procedeu clasic [12], folosind alcool alilic de 70%, acid bromhidric soluţie 40% şi acid sulfuric concentrat.

2. Tratarea bromurei de alil (2 moli) cu disulfură de sodiu (1 mol) în soluţie alcoolică, duce la formarea disulfurii de dialil [13].

Datorită faptului că la prepararea disulfurii de sodiu se formează şi un anumit procent de polisulfuri alcaline (Na_2S_3, Na_2S_5), pe lîngă disulfura de dialil, rezultă şi un anumit procent de sulfuri superioare, trisulfură, pentasulfură de dialil. De aceea produsul brut obţinut este fracţionat la presiune scăzută, culegînd fracţiunea care trece la 78 — 82° sub 16 mm.

3. Oxidarea disulfurii de dialil, cu peroxid de hidrogen 30% în acid acetic glacial, duce la formarea unei substanţe asemănătoare ca structură, proprietăţi chimice, fizice şi acţiune antibiotică, cu alicina naturală [8].

Reacţiile de formare ale alicinei sintetice sînt arătate în schema 5.



Schema 5

Alicina obţinută pe această cale este un ulei galben, cu miros caracteristic, cu tensiune mare de vapori, stabilă la temperatură ordinară. Indicele de refracţie $n_D^{20} = 1{,}5628$ şi densitatea $D_4^{22} = 0{,}91975$ $D_4^{22} = 0{,}9170$. Este solubilă în alcool, eter, cloroform, benzol. Insolubilă în apă. Decolorează apa de brom şi soluţia de permanganat de potasiu. Se descompune

prin fierbere cu acizi minerali şi alcalii. Prin reducere cu staniu şi acid clorhidric, trece în alil mercaptan.

Reacţionează cu l-cisteina în soluţia hidro-alcoolică, cu formare de S-tio-alil-cisteină.

Acţiunea antibiotică, *in vitro*, a substanţei preparate de noi se poate rezuma în tabloul următor:

	pe placă	pe capac
Stafilococ alb	+++	++++
Stafilococ auriu	++++	++++
B. coli	31 mm	++
B. tiphi	20 mm	++±
B. piocianeus	0	0
Salm. ent. Gartneri	27 mm	±
B. disent. Shiga	+++	+
B. mezenteric	++++	±
B. para A	+++	++++
B. para B	15 mm	++++
B. pseudodift. Hoffmani	++++	++
Proteus vulg	15 mm	0

NOTĂ. ++++ = inhibiţie totală; +++ = inhibiţie aproape totală; ± acţiune foarte redusă; 0 = acţiune nulă.

Toxicitatea acută determinată pe şoarece prin administrarea subcutanată: DL_{50} se găseşte între 0,1 — 0,2 ml pe 1000 g şoarece (timp de observaţie 48 ore). Administrarea subcutanată în doze de 0,05 — 0,10 ml produce întîi o stare de agitaţie cu mîncărime şi hiperpnee urmată de somnolenţă. Revenire după 4 ore.

Acţiunea vermicidă a fost cercetată pe peşti (puiet de caras). S-a constatat că doza de 0,2 ml pe kg apă omoară peştii în 10 minute.

Acţiunea asupra respiraţiei şi tensiunii arteriale. S-a administrat intramuscular în doze de 0,8 ml/kg animal. În timp de o oră şi 20 de minute nu s-au observat modificări ale respiraţiei sau ale tensiunii arteriale. Doza 0,22 ml/kg animal administrat intravenos a adus o coborîre a tensiunii arteriale, urmată de moarte.

Determinările biologice de mai sus le considerăm numai orientative. Studiul amănunţit microbiologic, biologic şi clinic va forma obiectul unei comunicări viitoare.

Colectivul de chimie farmaceutică
al Academiei R.P.R.

АЛЛИЦИН, ФИТОНЦИД, СОДЕРЖАЩИЙСЯ В *ALLIUM SATIVUM*

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

В настоящей работе, предпринятой на основании данных, почерпнутых из советской литературы, авторы исследовали препараты из Allium sativum, полученные путем экстракции, а также возможность синтезировать аллицин с целью его использования в терапии.

Из клубня *Allium sativum* были изготовлены следующие препараты.

1. Спиртовой экстракт, оказавшийся неактивным.
2. Масло очень слабо активное.
3. Сок, полученный выжиманием, обладающий слабой активностью, со временем исчезающей.

4. Порошок, полученный путем замораживания в углекислом снеге и промытый ацетоном. Этот препарат оказался очень активным и долго сохраняющимся. Он будет исследоваться в дальнейшем, ввиду возможности его практических применений.

Синтез аллицина производится по двум методам:

указанному в литературе;

указанному авторами.

Последний метод представляет то преимущество, что процесс синтезирования проходит через меньшее число фаз и потому он легче выполним. Синтетический аллицин, приготовляемый по обоим указанным методам оказался активным in vitro в отношении микробов. Микробиологические, фармакодинамические и клинические исследования этих препаратов продолжаются.

L'ALLICINE, UN PHYTONCIDE À BASE D'*ALLIUM SATIVUM*

(RÉSUMÉ)

Dans cet ouvrage, inspiré de la littérature soviétique on a étudié des préparations à base d'*Allium sativum*, obtenues par extraction; on a examiné les possibilités de synthèse de l'Allicine, afin de l'appliquer en thérapeutique.

A partir du bulbe d'*Allium sativum*, on a préparé les produits suivants:

1. Un extrait alcoolique, inactif.
2. Une huile, très peu active.
3. Un suc, exprimé du bulbe, dont la faible activité disparaît avec le temps.
4. Une poudre obtenue par congélation à la neige carbonique et lavage à l'acétone. Cette préparation s'est prouvée très active et se conserve longtemps. Les recherches continueront sur cette base, en vue d'applications pratiques.

Par des méthodes synthétiques, on a réussi à préparer l'Allicine à l'aide de deux procédés:

— un procédé indiqué dans la littérature;

— un autre, indiqué par les Auteurs.

Le procédé que les Auteurs ont élaboré offre l'avantage de comporter moins de phases de travail et d'être plus facilement réalisable. L'Allicine synthétique, préparée par le procédé recommandé dans la littérature, ainsi que celle obtenue par cette méthode, sont actives *in vitro* contre les germes pathologiques. L'étude microbiologique, pharmacodynamique et clinique de ces produits continue.

BIBLIOGRAFIE

1. E. I. Sass, *Fitoterapiia*. Akad. Med. Nauk, Moscova, 1952, p. 196.
2. B. P. Tokin, *Fitonţidi*. Moscova, 1948.
3. G. F. Gauze, *Voprosi antibiotikov v sovetskoi mediţine*. Moscova, 1948, p. 19.
4. B. P. Tokin, Priroda, 1949, nr. 6, p. 21 — 32.
5. Semiakin i Hohlov, *Himia antibioticeskih vescestv*. Ed. Med. de Stat, Leningrad, 1949, p. 236.
6. Belous i Postovski, Uspehi himii, 1950, vol. XX, nr. 9, p. 1701.
7. M. H. Bergolţ, *Novtie terapevticeskie sredstva*. Akad. Med. Nauk, 1951, p. 14.
8. Stoll şi Seebeck, Helv. Chim. Acta, 1948, t. 31, p. 209.

9. I. Chester, I. Cavalitto şi J. Baley, Chem. Abs., t. 39, nr. 2, ian. 20, 1945, p. 323.
10. Harcenko, Vracebnoe delo. Ed. Med. Stat a U.R.S.S., Harkov, 1946, nr. 1 — 2, p. 48 — 52.
11. Chi I. Shen, Chem. Abs., 1950, t. 44, p. 6584.
12. Fourneau, *Synthèses organiques*. 1935, p. 105 şi 181.
13. Blanksman, Rec. trav. chim. Pays Bas, 1901, vol. 20, II.
14. Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie*, vol. I., p. 441 — 442.
15. Attilio Purgotti, Gazetta Chimica Italiana, 1892, vol. 17, I., p. 417.
16. L. Vanino, Praktische Chemie, vol. I, p. 333.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 3—4, 1954

DESPRE STERINE
VI. ACŢIUNEA ACIDULUI IODHIDRIC ASUPRA COLESTERINEI ŞI ACIZILOR BILIARI

(ÎNCERCĂRI DE OBŢINERE A UNOR HIDROCARBURI CANCERIGENE, DE TIP STERINIC)

DE

I. TĂNĂSESCU

MEMBRU CORESPONDENT AL ACADEMIEI R.P.R.

A. SILBERG, V. FĂRCĂŞAN, M. IONESCU şi M. TERDIC

Comunicare prezentată în şedinţa din 20 septembrie 1954

Se cunoaşte faptul că sub acţiunea hidrocarburilor arilice polinucleare, pot lua naştere tumori maligne. Pornind de la acest fapt, s-a pus întrebarea, încă de multă vreme, dacă nu cumva apariţia cancerului s-ar datora unor astfel de hidrocarburi, precizîndu-se în acelaşi timp ideea că aceste hidrocarburi pot lua naştere la rîndul lor în organism din colesterină sau acizi biliari.

Un fapt experimental care este în perfect acord cu acest punct de vedere este puterea cancerigenă a metilcolantrenului, hidrocarbură care ia naştere prin tratarea dehidronorcolenului cu seleniu la 320—340° [1].

Pornind de la aceste fapte în studiul de faţă s-a căutat să se găsească şi alte hidrocarburi policiclice aromatice cancerigene, obţinute din substanţele de bază: colesterina şi acizii biliari, substanţe ce se găsesc în mare cantitate în organismele animalelor superioare.

Primele noastre încercări au fost făcute asupra colesterinei.

Din literatura clasică rezultă că acidul iodhidric este nu numai un reductor dar şi un izomerizant. În adevăr, W. Markownikov [2] a arătat că sub acţiunea acidului iodhidric atît homologii hidrocarburilor aromatice cît şi a celor alifatice suferă nu numai reduceri dar şi importante izomerizări.

De fapt, W. E. Walitzky [3] încă din 1876 a încercat acţiunea acidului iodhidric (dens. 1,5) asupra colesterinei, obţinînd o masă răşinoasă cu punct de topire 68°. Autorul crede că în această reacţie, hidroxilul a fost îndepărtat prin eliminarea unei molecule de apă, formîndu-se încă o legătură dublă. El numeşte această hidrocarbură «colesterilen» atribuindu-i formula $C_{26}H_{42}$. Acelaşi autor crede că obţine aceeaşi substanţă ($C_{26}H_{42}$) prin acţiunea sodiului metalic [4] dîndu-i de data aceasta numele de «colesten».

Mai tîrziu C. Liebermann [5], studiază acţiunea acidului iodhidric de densitatea 1,7 asupra colesterinei, în tub închis, la temperaturi înalte (230°), adăugînd, în acelaşi timp, fosfor. Se obţine în această operaţie o masă sticloasă pe care o con-

sideră ca fiind probabil identică cu hidrocarbura obținută anterior de Walitzky și fiind în același timp identică și cu o hidrocarbură obținută de el lucrînd în aceleași condiții asupra acidului pirochinovic. Pe baza datelor analitice, atribuie acestei hidrocarburi, formula $C_{26}H_{44}$.

Se vede deci că autorii de mai sus considerau că hidrocarbura rezultată avea una sau două legături duble.

Reluînd această problemă, noi am procedat în felul următor: 1 g de colesterină se tratează cu circa 5 cm^3 acid iodhidric de densitate 1,7, în tub închis și la temperatura de 130° timp de 3 ore. Se obține în felul acesta o substanță brută care după recristalizare din alcool izoamilic are punct de topire 65—72°. Pînă la acest stadiu s-ar părea că sîntem în perfectă concordanță cu rezultatele obținute de cercetătorii anteriori.

Substanța obținută însă conține iod. Determinînd iodul cantitativ prin metoda Carius, găsim următoarele rezultate: I% 2,24:2,42. Dacă ținem seama de faptul că greutatea moleculară a colestanului este 372, pentru un atom de iod intrat în moleculă ar trebui să găsim valori în jurul cifrei de 25,6%.

Rezultă deci că nu poate fi vorba de un derivat iodat ci numai de o cantitate mică de iod reținută prin adsorbție. Prin fierberea substanței noastre (punct de topire 65—72°) cu zinc și acid acetic, la care se adaugă alcool izoamilic atît cît este necesar pentru obținerea unei soluții, se obține o substanță complet lipsită de iod (proba Beilstein). Masa brută, astfel obținută, a fost din nou recristalizată din alcool izoamilic și prin uscare în vid se obține o substanță care de data aceasta are punctul de topire 149—152° dar fără să putem afirma că s-a reușit obținerea unei substanțe chimic pure.

Observăm prin urmare că în condițiile noastre de lucru (recristalizare din alcool izoamilic și îndepărtarea micilor cantități de iod) se obține o substanță cu punct de topire mult mai ridicat decît cel indicat de autorii citați mai sus.

Este de la sine înțeles că stabilirea structurală a constituției unei astfel de substanțe prezintă dificultăți mari.

Redăm aici încercările noastre de a ne orienta din acest punct de vedere.

Analiza elementară, deși nu a dat rezultate absolut concordante, ne duce în mod statistic la valori ce corespund pentru formula unei hidrocarburi foarte apropiate din punctul de vedere al procentului de carbon și hidrogen, de colestan ($C_{27}H_{48}$).

Rezultă, prin urmare, că în această hidrocarbură nu mai există nici o legătură dublă, contrar afirmațiilor cercetătorilor anteriori [2] [3] [5]. Acest lucru era cu totul de așteptat, ținînd seama de acțiunea reductoare a acidului iodhidric.

Pentru a ne convinge însă de realitatea acestei afirmații, am încercat acțiunea bromului în soluție de CCl_4 asupra hidrocarburii noastre (metoda McIlhyney [6]) și din determinările efectuate rezultă că nu a avut loc decît o reacție de substituție. Din calculele respective rezultă că pentru un echivalent colestanic au intrat prin substituție 2 atomi de brom.

Dacă aplicăm aceeași metodă asupra colesterinei, rezultatul analitic ne arată, că în acest caz are loc excesiv o reacție de adiție de brom, intrînd prin urmare 2 atomi de brom în molecula de colesterină.

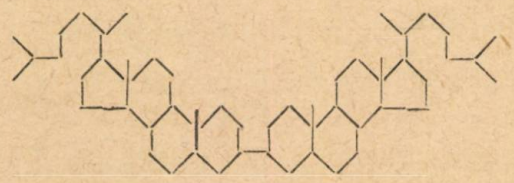
Deoarece punctul de topire foarte ridicat al hidrocarburii noastre ne arată că nu este vorba de colestan (p. t. 80°) și nici de hidrocarburi apropiate, a devenit necesară determinarea greutății moleculare a substanței noastre. Încercări preliminare făcute pe colesterină, ne-au arătat că metoda Rast, întrebuințînd ca solvent camforul, este cea mai potrivită în cazul acestor substanțe. Aplicînd deci această metodă de determinare a greutății moleculare la hidrocarbura obținută de noi, am

găsit valori superioare unui dimer, dar mult inferioare unui trimer şi în nici un caz nu poate fi vorba de un monomer. (Monomer calculat Gr. N. 372. Găsit Gr. M. 870). De altfel, J. Mauthner şi W. Suida [7] atribuie aşa-zisului colesterilen obţinut de ei prin metode variate, între care şi prin acţiunea acidului iodhidric asupra colesterinei, o greutate moleculară în jurul lui 750. Ajung deci şi ei la concluzia că este vorba de un dimer.

Formarea unui dimer sub acţiunea acidului iodhidric nu este un fapt izolat în chimia organică întrucît unii autori [8] au demonstrat experimental posibilitatea de dimerizare a substanţelor cu funcţiuni oxigenate (cetone, derivaţi hidroxilaţi) sub acţiunea acidului iodhidric.

Autorii [8] cred că un rol hotărîtor în această dimerizare îl joacă zincul, pe care îl adaugă soluţiei acetice a acidului iodhidric. Noi credem că adevăratul mecanism în această dimerizare este următorul. Sub acţiunea acidului iodhidric, hidroxilul colesterinei este substituit cu iod, pentru ca apoi hidrogenul rezultat din disociaţia acidului iodhidric să reducă atît legătura dublă, cît şi halogenul, formîndu-se radicalul colestanilic care se dimerizează.

Din cele expuse mai sus, credem că sîntem îndreptăţiţi să admitem pentru substanţa noastră formula unui dicolestanil (I):



(I)

Într-adevăr, o astfel de substanţă are procentajul de carbon şi hidrogen, precum şi greutatea moleculară, în concordanţă cu datele găsite de noi (a se vedea partea experimentală).

S-ar putea obiecta că sub acţiunea acidului iodhidric, care este un izomerizant [2] catena laterală sau metilii unghiulari ar fi putut suferi profunde modificări structurale. După cum se va vedea mai jos, se pare că acest lucru nu este valabil în clasa substanţelor de tip sterinic.

Hidrocarbura obţinută de noi, prin tratare cu un amestec nitrant, se oxidează, dînd naştere la o substanţă cu un caracter acid şi care în acelaşi timp după datele analitice (neconcordante) duc la concluzia că în afară de formare de funcţii carboxilice au intrat şi funcţiuni nitro. Dată fiind pe de o parte complexitatea substanţelor, obţinute, iar pe de altă parte, datele analitice indicînd numai aproximativ despre ce este vorba, nu am socotit necesar să continuăm cercetările în această direcţie, reţinînd doar faptul important că amestecul nitrant este un oxidant puternic în clasa sterinelor, aşa cum s-a demonstrat şi în alte lucrări [9].

Hotărîtor pentru o eventuală elucidare a constituţiei hidrocarburii noastre de tip aliciclic ni s-a părut a fi dehidrogenarea produsului obţinut, sub acţiunea seleniului.

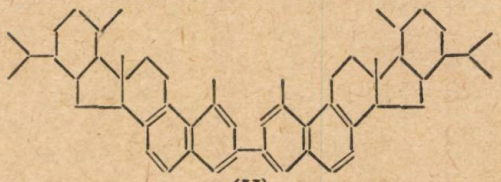
Substanţa brută rezultată din dehidrogenarea cu seleniu (a se vedea partea experimentală), a fost supusă unei distilări fracţionate sub presiune redusă. La o presiune de circa 10 mm şi la o încălzire exterioară care a mers pînă la 370° nu a distilat nici o fracţiune.

De aceea am încercat purificarea produsului brut prin adsorbţie cu Al_2O_3 şi cărbune animal. S-a folosit de asemenea diferenţa de solubilitate în amestecuri de solvenţi (benzen, alcool, acetonă).

S-au obţinut în felul acesta mai multe fracţiuni (vezi partea experimentală) dar cea mai mare cantitate izolată se caracterizează prin insolubilitate în alcool, avînd în acelaşi timp o culoare mult mai pronunţată (cafenie).

Asupra fracţiunilor obţinute s-au efectuat numeroase analize elementare, din care rezultă o creştere remarcabilă a conţinutului în carbon şi o scădere paralelă a conţinutului în hidrogen. Aceasta înseamnă că într-adevăr hidrocarbura iniţială s-a dehidrogenat. Din datele analitice ar rezulta pentru această hidrocarbură o formulă brută $C_{27}H_{35}$ în care procentajul de carbon şi hidrogen ar fi în jurul cifrelor teoretice de 90,25% carbon respectiv 9,75% hidrogen. Determinînd greutatea moleculară tot prin metoda Rast, solventul fiind tot camforul, s-au obţinut valori foarte apropiate de valoarea teoretică a unui dimer, adică de 718.

Bazaţi pe datele analitice de mai sus, pe greutatea moleculară precum şi pe datele din literatură [10] considerăm ca posibilă pentru produsul dehidrogenat formula (II).



(II)

Din această formulă ar reieşi faptul că hidrocarbura este numai parţial dehidrogenată, dar că în acelaşi timp nici unul din cei doi metili unghiulari nu s-au îndepărtat. Aceasta este în perfect acord cu o lucrare recentă [10] în care se arată că metilul unghiular din 10 migrează în poziţia 1 în urma unei dehidrogenări cu seleniu. Sîntem însă în dezacord cu această părere în ceea ce priveşte catena laterală, grefată la atomul de C_{17}. În această privinţă, noi admitem că această catenă s-a ciclizat în prealabil şi că prin această ciclizare, rezistenţa faţă de seleniu, din punctul de vedere al dehidrogenării, a crescut. Acest lucru apare şi mai explicabil dacă ţinem seama şi de faptul că hidrocarbura noastră are o moleculă mult mai mare (dimer) şi prin aceasta dehidrogenarea este şi mai greu de efectuat.

Accentuăm că formulele date de noi sînt numai probabile şi că o aprofundare a constituţiei diferitelor fracţiuni ne va apărea necesară numai în cazul cînd una din fracţiuni — sau eventual toate fracţiunile — prezintă activitate cancerigenă.

De altfel observăm (a se vedea partea experimentală) că toate fracţiunile izolate au, conform analizei elementare şi a greutăţii moleculare, o constituţie foarte apropiată de cea dată mai sus (II).

Cercetarea activităţii cancerigene a diverselor fracţiuni este în curs.

Ni s-a părut interesant de studiat, din acelaşi punct de vedere ca mai sus, dacă şi acizii biliari suferă sub acţiunea acidului iodhidric transformări analoge.

Primul acid biliar cercetat din acest punct de vedere a fost acidul colic, care prin acţiunea acidului iodhidric (d. 1,7) la 130° în tub închis, dă naştere la un produs amorf care s-a dovedit a fi un amestec extrem de complex, format din substanţe cu proprietăţi fizice şi chimice foarte apropiate. Din substanţa brută nu s-a putut obţine o substanţă unitară chimic pură (a se vedea partea experimentală).

Într-un studiu, Senkowski [11] susţine că prin acţiunea acidului iodhidric asupra acidului colic în prezenţa fosforului, la 100°, timp de 24 de ore,

s-ar obţine o anhidridă a acidului colanic. Presupunînd că şi la noi s-ar forma o astfel de anhidridă, am încercat o hidrolizare, dar nu s-a obţinut nici urmă de acid colanic.

Nici prin ridicarea temperaturii la 180° în timp de 3 ore nu s-a ajuns la un produs unitar.

Credem că este interesant de remarcat faptul că alţi autori [12] făcînd să acţioneze acidul clorhidric concentrat, la rece, asupra acidului colic, obţin de asemenea un amestec de produşi care, din descrierea autorilor, par a fi foarte asemănători din punctul de vedere al comportărilor fizico-chimice cu produsul obţinut de noi.

Căutînd să vedem dacă funcţiunea carboxilică mai persistă sau nu, în produsul obţinut de noi, am efectuat determinări titrimetrice, din acestea rezultă că 1/3 din funcţiunile carboxilice sînt libere, iar prin saponificare se regăsesc 1/2 din funcţiunile carboxilice iniţiale. Rezultă deci că în substanţa noastră funcţiunile carboxilice sînt parte libere, parte sub forma unor combinaţii saponificabile, iar restul sînt fie decarboxilate, fie nesaponificabile.

Chiar numai din aceste rezultate titrimetrice se evidenţiază neomogenitatea produsului obţinut.

Pentru a vedea dacă în aceste transformări, hidroxilii din acidul colic nu au un rol determinant, am experimentat acţiunea acidului iodhidric (d. 1,7) asupra acidului colanic, care nu are nici un hidroxil în moleculă. Rezultatele sînt edificatoare. Prin încălzire în condiţiile de mai sus, de la 220° pînă la 280° şi chiar în prezenţa fosforului roşu, acidul colanic se recuperează practic integral.

Această comportare are o deosebită importanţă pentru interpretarea studiului de faţă.

Într-adevăr, prima concluzie este că acţiunea acizilor halogenaţi asupra acizilor biliari dă naştere la produse complicate numai în cazul cînd în molecula acidului biliar se află funcţiuni hidroxilice. Lucrul acesta este valabil chiar cînd în acid nu s-ar afla decît o singură funcţiune hidroxilică, cum este cazul acidului litocolic care de asemenea, sub acţiunea acidului iodhidric, în condiţiile de mai sus, dă naştere unui produs brut, asemănător din punct de vedere fizico-chimic cu cel obţinut din acidul colic.

O a doua concluzie importantă este aceea că nici la temperaturi foarte ridicate (280°) fie chiar în prezenţa fosforului, acidul iodhidric concentrat, nu modifică catena laterală a substanţelor de tip sterinic. Aceasta îndreptăţeşte formularea (I) a hidrocarburii obţinute de noi din colesterină sub acţiunea acidului iodhidric.

Rezultă de asemenea că pornind de la acizii biliari nu se vede posibilitatea obţinerii de hidrocarburi polinucleare aliciclice întrucît scheletul acestor acizi rămîne intact, reacţiile sub acţiunea acidului iodhidric avînd loc numai asupra funcţiunilor carboxilice şi mai ales asupra celor hidroxilice. Dehidrogenarea cu seleniu prin urmare nu ar fi decît o repetare a operaţiilor clasice făcute în acest domeniu.

În sfîrşit, se poate da o interpretare limpede faptului oarecum parodoxal că, plecînd de la acidul dehidrocolic se obţine cu randamente foarte mari acidul colanic, prin metoda Clemmensen, pe cîtă vreme la nici un acid biliar cu funcţiuni cetonice şi hidroxilice în moleculă, această reducere nu reuşeşte. Nereuşita se datoreşte deci prezenţei funcţiunilor hidroxilice,care fac ca molecula să sufere profunde modificări structurale, sub acţiunea hidracizilor, mai înainte ca să aibă loc acţiunea reductoare a reactivului Clemmensen.

Rămîne deci ca prezentînd un interes real pentru obţinerea eventuală de hidrocarburi cancerigene, numai acţiunea acidului iodhidric asupra colesterinei.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Acţiunea acidului iodhidric asupra colesterinei

3 g colesterină şi 15 cm³ acid iodhidric (d. 1,7) proaspăt distilat, se încălzesc timp de 3 ore în tub închis la 130°. După răcirea tubului, se scoate substanţa brută, se filtrează, se spală cu apă şi se dizolvă în eter. Soluţia eterică se spală cu o soluţie de $Na_2S_2O_3$ pentru îndepărtarea iodului. Se separă soluţia eterică şi se usucă pe Na_2SO_4 anhidru. Prin evaporarea la rece a eterului, rămîne o substanţă cleioasă de culoare brună care după cîtva timp se întăreşte complet.

Produsul brut se recristalizează din cît mai puţin alcool izoamilic, se filtrează, se presează bine şi se spală cu circa 50 cm³ alcool etilic. Se obţine astfel o substanţă solidă galbenă (circa 2,6 g) cu punct de topire 68 — 72°, cu prealabilă contractare.

Din soluţia mumă mai precipită o mică cantitate de substanţă, care de asemenea prin recristalizare din alcool izoamilic are punctul de topire în jurul lui 70°.

Substanţa astfel purificată se dizolvă la rece în eter, benzen, cloroform şi benzină uşoară. Se dizolvă la fierbere, parţial, în alcool metilic, alcool etilic, acetonă, ester acetic. Se dizolvă integral la fierbere în CCl_4 din care însă nu mai precipită prin răcire.

Alcoolul izoamilic s-a dovedit a fi solventul care se pretează cel mai bine la purificarea substanţei prin recristalizări.

Substanţa, după multiple recristalizări din alcool izoamilic, dă proba Beilstein (iod) pozitivă.

Dozarea iodului prin metoda Carius, dă rezultatele următoare:

$$I\ \% = 2{,}24;\ 2{,}43.$$

Eliminarea iodului s-a făcut în felul următor: 2 g substanţă se dizolvă la cald într-un amestec de 25 cm³ acid acetic glacial şi 44 cm³ alcool izoamilic. (Alcoolul izoamilic este necesar pentru solubilizarea substanţei care nu se dizolvă integral în acid acetic).

Agitînd mecanic, se adaugă 7 g zinc în pulbere, în porţiuni mici, aşa fel ca adăugarea zincului să fie terminată în 2 ore. În tot timpul adăugării zincului, soluţia este menţinută în fierbere. După ce tot zincul a fost adăugat, se continuă fierberea şi agitarea încă 3 ore, după care soluţia fierbinte este filtrată pe o pîlnie încălzită în prealabil. Zincul rămas pe pîlnie este spălat cu 25 cm³ alcool izoamilic fierbinte. Prin răcire acetatul de zinc cristalizează. Se filtrează. Soluţia rămasă este galbenă, avînd o uşoară fluorescenţă verde. Prin adăugare de 70 cm³ alcool etilic (95 %), hidrocarbura (I) precipită. Se filtrează, se presează şi se spală pe filtru cu 25 cm³ alcool etilic (95 %). Se recristalizează apoi de cîteva ori din cît mai puţin alcool izoamilic. După uscare în vid la cald (78°), substanţa are punctul de topire 149 — 152° şi nu mai arată prezenţa iodului la proba Beilstein.

Analiza elementară. Calculat pentru $(C_{27}H_{47})_2$ C% = 87,33 H % = 12,67

Găsit: C % = 87,50; 87,43; 87,33
H % = 12,66; 12,24; 12,20.

Greutatea moleculară. Calculat pentru $(C_{27}H_{47})_2$ 742.

Găsit: 879; 970.

Determinările de greutate moleculară au fost făcute prin metoda Rast, solventul fiind camforul.

Oxidarea dicolestanilului (I) cu un amestec nitrant s-a făcut în felul următor: 2 g substanţă fin pulverizată se introduce în porţiuni mici într-un amestec răcit la 0° format din 15 cm³ NO_3H 1,52 şi 15 cm³ SO_4H_2 concentrat. Temperatura trebuie menţinută la 0° în tot timpul oxidării. După 24 de ore se toarnă totul peste circa 1 kg de gheaţă. Precipitatul format este filtrat şi tratat cu o soluţie de NH_4OH 1 : 1. Din soluţia amoniacală, prin tratare cu HCl, precipită o substanţă cu caracter puternic acid ce se poate recristaliza din acid acetic glacial. Substanţa este capabilă să dea naştere la un ester, prin suspendare în alcool absolut şi trecerea unui curent de HCl gazos. Dă naştere de asemenea la săruri de argint, cupru etc.

Datele analitice nu sînt concordante, dar deoarece substanţa acidă conţine azot în moleculă, se vede că a avut loc nu numai o oxidare, dar şi o nitrare concomitentă, lucrul cunoscut în literatura organică.

Dehidrogenarea cu seleniu a dicolestanilului (I)

50 g dicolestanil (I) se amestecă cu 60 g seleniu metalic şi 300 g acetanilidă şi se încălzeşte într-un balon de 1 l prevăzut cu refrigerent ascendent de aer, înalt de 80 cm, timp de 70 de ore la 300° (temperatura băii de aliaj). Pentru dispozitivul aparaturii vezi [13].

În timpul dehidrogenării distilă o mică parte din substanță. După acest interval de timp, masa brută din balon este mojarată și tratată cu o soluție de KOH circa 20%. Cantitatea de KOH trebuie să fie calculată în exces față de acetanilidă pentru a asigura saponificarea integrală a acesteia. Se fierbe timp de 2 ore și apoi soluția alcalină este antrenată cu vapori de apă pentru a îndepărta anilina.

Rămîne în soluția alcalină o masă brută, formată din conglomerate care se izolează, se spală cu apă și se dizolvă în foarte mult eter, fiind greu solubilă în acest solvent. Soluția eterică filtrată este uscată pe $CaCl_2$ și apoi se distilă eterul pe baia de apă. Se obțin astfel 41,8 g de reziduu vîscos avînd culoarea brun închis. Acest reziduu a fost supus unei distilări în vid într-un vas de 250 cm^3. Observăm că în cazul cînd nu toată acetanilida a fost saponificată și deci îndepărtată, în timpul distilării se formează, mai ales la început, o mare cantitate de spumă, iar presiunea rămîne relativ ridicată din cauza tensiunii superficiale respective. În acest caz primele fracțiuni sînt formate exclusiv din acetanilidă care poate fi purificată și identificată.

În afară de acetanilidă nu trece nimic din hidrocarbura dehidrogenată, chiar cînd presiunea ajunge la valori sub 13 mm. Încălzirea exterioară a fost pînă la 367°.

Deoarece prin distilare fracționată în vid, hidrocarbura dehidrogenată nu poate fi purificată, s-a recurs la purificarea prin adsorbție cromatografică pe Al_2O_3.

S-a procedat în felul următor: Substanța brută a fost dizolvată în circa 200 cm^3 benzen, iar soluția s-a uscat pe $CaCl_2$.

Pentru a ne edifica asupra posibilității de separare prin adsorbție cromatografică pe Al_2O_3, o mică porțiune (circa 20 cm^3 de soluție) a fost trecută peste o coloană cromatografică (diametru circa 17 mm; înălțimea circa 150 mm).

Observația fundamentală trasă din această încercare prealabilă a fost că produsul nostru este reținut de Al_2O_3 și că prin eluție cu alcool absolut nu se poate reuși o separare de fracțiuni diferențiate.

În aceste condiții am procedat la separarea de fracțiuni în felul următor:

Soluția benzenică a fost tratată la rece, timp de 24 de ore cu pulbere de Al_2O_3 (circa 100 g) în vas închis. Între timp vasul a fost agitat cît mai des.

Prin filtrare se obține pe de o parte Al_2O_3 care conține partea adsorbită *A* și pe de altă parte soluția benzenică *B*.

Porțiunea *A* a fost izolată prin extracție la cald cu alcool etilic absolut. Alcoolul eluează substanța din Al_2O_3 fără să o dizolve, obținîndu-se astfel o suspensie. Pentru solubilizare se adaugă cantitatea necesară de eter. Se filtrează, se evaporă la rece pînă la sec. Se obține o mică cantitate de substanță galbenă deschis cu p. t. 115 — 120°, greutatea moleculară fiind 692.

$$C\,\% = 89{,}99 \qquad H\,\% = 10{,}09$$

Soluția benzenică *B* a fost tratată și cu cărbune animal, timp de 24 de ore, pentru a vedea dacă și cărbunele animal reține selectiv vreo fracțiune. Din cărbune animal nu se poate extrage cu solvenți organici practic nimic.

Soluția benzenică *B* a fost evaporată la sec, la rece, iar reziduul a fost tratat în felul următor:

a) S-a macerat cu alcool etilic la rece în repetate rînduri. Soluțiile alcoolice reunite și evaporate permit izolarea unei cantități foarte mici de substanță galbenă cu p.t. 95—105°

b) Reziduul de la *a)* a fost tratat la rece cu un amestec de alcool-benzen 9:1 mojarînd Soluția filtrată, prin evaporare, la rece, lasă o mică cantitate de substanță, care apoi prin macerare cu alcool permite obținerea unei substanțe galbene.

c) Reziduul anterior de la *b* se tratează cu un amestec de alcool-benzen 8:2 și se lucrează ca mai sus.

Porțiunile *b)* și *c)* pot fi considerate identice, avînd același punct de topire (95 — 115°), greutatea moleculară 571.

d) Reziduul de la *c)* a fost tratat cu un amestec de alcool-benzen 7:3. Porțiunea dizolvată s-a tratat ca mai sus, obținîndu-se o substanță galbenă mai închisă, cu p. t. 115 — 120°.

e) Reziduul de la *d)* s-a tratat cu un amestec de alcool-benzen 6:4 și s-a prelucrat ca mai sus.

Fracțiunile *d)* și *e)* asemănîndu-se mult, au fost amestecate. Cantitatea totală este totuși foarte mică.

Analiza elementară: C % = 89,94 H % = 10,16.

Greutatea moleculară: 561.

f) Reziduul de la *e)* se tratează cu un amestec de alcool-benzen 1:1 și se prelucrează ca mai sus. Se obține o mică cantitate de substanță cu p. t. 115 — 120°, greutate moleculară: 695.

$$C\ \% = 90{,}04 \qquad H\ \% = 9{,}75.$$

g) Reziduul rămas de la *f)* se tratează cu un amestec de alcool-benzen 4:6 prelucrîndu-se ca mai sus. Se obține o porțiune brună în cantitate ceva mai mare decît porțiunile precedente.

O încercare făcută pentru o microdistilare sub presiune redusă a acestei fracțiuni 13 mm/270° ne-a arătat încă odată că aceste fracțiuni nu sînt distilabile în aceste condiții.

h) Reziduul de la *g)* (de fapt marea majoritate obținută prin dehidrogenare) se dizolvă integral în benzen, se evaporă la sec și produsul este macerat la rece și la cald cu alcool.

Porțiunea astfel obținută, după filtrarea alcoolului se tratează la rece cu acetonă. Se obțin două fracțiuni:

h_1) este porțiunea insolubilă în acetonă, la rece, avînd culoarea brun închisă.

Analiza elementară: C % = 89,71 H % = 9,38.

(Din cauza culorii închise nu s-au putut determina punctul de topire și greutatea moleculară).

h_2) Porțiunea solubilă în acetonă la rece se evaporă la sec, reziduul se macerează cu alcool și se filtrează, obținîndu-se o substanță galben-portocalie, cu p. de t. 115 — 125°. Greutatea moleculară: 720. Analiza elementară: C % = 90,02 H = 9,16.

Acțiunea acidului iodhidric asupra acidului colic

3 g acid colic și 15 cm³ acid iodhidric (d. 1,7; p. f. 126 — 127°) se încălzesc în tub închis timp de 3 ore la 130°. Se obține o masă sticloasă care se separă, se spală cu apă și se dizolvă în eter. Soluția eterică se spală la rîndul ei cu o soluție diluată de $Na_2S_2O_3$ pentru îndepărtarea iodului, iar la urmă soluția eterică este uscată pe Na_2SO_4 anhidru. Prin evaporarea eterului rămîne un reziduu cleios care conține halogen (proba Beilstein).

Prin dozarea halogenului după metoda lui Decombre [14] căpătăm 6,3 % iod, ceea ce înseamnă că și în acest caz este vorba de iod reținut prin adsorbție.

Îndepărtarea acestei cantități mici de iod a fost făcută în felul următor:

2 g produs dizolvat în 40 cm³ acid acetic glacial se tratează cu 4 g pulbere de zinc și se încălzește pe baia de apă 2 ore. Se filtrează zincul și prin turnarea soluției în apă se precipită o substanță care nu mai conține iod.

Produsul brut este solubil la rece în acid acetic glacial, acetonă, eter, cloroform, benzen. Solubil la cald în ester acetic și alcool izoamilic fără să se mai depună la rece.

Soluția acetică prin turnare în apă dă naștere la un precipitat amorf.

Prin dizolvare la cald și precipitare la rece din alcool metilic, alcool etilic și benzină 70 — 100 se obține o substanță cu p. t. 148 — 160°, neunitară, care adeseori prin filtrare formează un clei. Substanța nu este deci purificabilă pe această cale.

S-au încercat purificări și pe alte căi și anume: *pe cale cromatografică* pornindu-se de la 1 g de substanță dizolvată în 27 cm³ eter de petrol (70 — 100) și 13 cm³ benzen s-a trecut peste o coloană formată din circa 25 g Al_2O_3. Substanța este adsorbită complet de Al_2O_3 din care nu a mai putut fi scoasă decît cu acid acetic la rece. În felul acesta însă substanța nu se purifică.

Pornind de la o soluție ce conține 0,8 g substanță, 30 cm³ xilen și 10 cm³ eter de petrol (70—80°) și trecînd, de asemenea, peste o coloană cromatografică cu Al_2O_3 (25 g), substanța a fost reținută complet. S-au făcut eluții cu xilen, alcool etilic și acid acetic în diferite proporții dar fără rezultat practic.

S-a încercat de asemenea să se separe porțiunile acide cu ajutorul unei soluții de Na_2CO_3 10% pornind de la ideea că există funcțiuni carboxilice libere.

Rezultatele însă sînt cu totul neconcludente, neputîndu-se ajunge la produse pure.

S-a încercat o *esterificare* cu alcool metilic în prezența acidului sulfuric concentrat (2 %) prin fierbere pe baia de apă timp de 3 ore. Nu se obține substanță pură.

Pentru verificarea afirmațiilor din literatură [11] că prin acțiunea acidului iodhidric asupra acidului colic s-ar forma o anhidridă a acidului colanic, s-au tratat 2 g din substanța noastră cu 50 cm³ KOH 8 %, s-a încălzit pe baia de apă timp de o oră, dar precipitatul obținut prin turnare în apă n-a putut fi purificat.

S-a purificat pe cît posibil substanța brută (după îndepărtarea iodului) prin dizolvare în acid acetic glacial la rece și precipitare cu multă apă. Repetînd de mai multe ori această

operaţie se obţine un produs amorf pentru care analizele elementare de carbon şi hidrogen au dat rezultate cu totul neconcordante din care nu se pot trage concluzii asupra constituţiei.

Prin acţiunea acidului iodhidric asupra acidului colic la o temperatură mai ridicată (180°) se obţin de asemenea substanţe complicate din punct de vedere constituţional.

Într-adevăr, prin determinarea funcţiunilor carboxilice libere, prin titrare cu NaOH N/10 în soluţie eter-alcoolică se regăseşte o treime din funcţiunile carboxilice iniţiale.

Determinarea globală a carboxilului liber şi mascat s-a făcut în felul următor:

Se fierbe produsul cu KOH alcoolic N/1 timp de 1 1/2 oră pe sită metalică şi se titrează excesul de KOH cu SO_4H_2 N/5.

(Observăm că rămîne nedizolvată o bună parte din substanţă).

Titrarea evidenţiază circa 1/2 din funcţiunile carboxilice iniţiale.

Acţiunea acidului iodhidric asupra acidului colanic

S-au efectuat mai multe variante şi anume:

a) S-a încălzit acidul colanic (3,5 g) cu 17 cm^3 acid iodhidric (d. 1,7) în tub închis la 180°.

Se recuperează aproape integral acidul colanic.

b) 2,5 g acid colanic, 5 cm^3 acid iodhidric (d. 1,7) şi 0,3 g fosfor roşu se încălzesc între 220—280° timp de 4 ore. Produsul brut prin recristalizare din cît mai puţin acid acetic glacial arată că în cea mai mare parte este format din acid colanic.

Partea insolubilă în acid acetic 25% la cald, are de asemenea caracter acid. Prin titrare, după fierberea cu un exces de KOH alcoolic, se pun în evidenţă circa 10% funcţiune carboxilică. (Acidul colanic are 12,42% funcţiune carboxilică).

0,2 g acid colanic, 5 cm^3 acid iodhidric (d. 1,7) 0,25 g fosfor roşu, încălzit în tub închis 4 ore la 240°, după care timp se deschide tubul, se adaugă încă 0,25 g fosfor roşu, se închide şi se continuă încălzirea încă 4 ore la 240°. Operaţia se repetă şi a treia oară.

Produsul brut se prelucrează în modul obişnuit şi după evaporarea eterului se obţine 1,8 g substanţă albă, căreia i s-a determinat funcţiunea carboxil în felul următor:

a) Prin titrare directă cu NaOH N/10 în soluţie alcoolică se obţine carboxil % = 10,6.

b) Prin fierbere cu un exces de KOH alcoolic şi retitrare a excesului cu SO_4H_2 N/5 se obţine carboxil % = 11.

(Teoretic pentru acidul colanic carboxil % = 12,42).

Substanţa nu poate fi însă purificată în aşa măsură, încît să se izoleze acidul colanic pur.

Acţiunea acidului iodhidric asupra acidului litocolic

S-a încălzit 3 g acid litocolic cu 15 cm^3 acid iodhidric (d. 1,7) la temperatura de 180°, timp de 3 ore.

Se obţine un clei parţial solubil în acid acetic glacial, insolubil în alcool, solubil în benzen la rece şi în acetonă la cald.

Nu s-a reuşit obţinerea unui produs bine definit.

Institutul de chimie al Academiei R.P.R.,
Filiala Cluj

О СТЕРИНАХ.
VI. ДЕЙСТВИЕ ИОДИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ НА ХОЛЕСТЕРИН И ЖЕЛЧНЫЕ КИСЛОТЫ.
ОПЫТ ПОЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КАНЦЕРИГЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ СТЕРИНОВОГО ТИПА)

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

С целью получения канцерогенных углеводородов из веществ, имеющих свойства стеринов, авторы исследовали действие иодистоводородной кислоты (d. 1,7) на холестерин в закрытой трубке при тем-

пературе в 130°. В этих условиях выделяется углеводород насыщенного типа с точкой плавления 149—152°, обладающий двойным молекулярным весом по сравнению с холестановым радикалом.

Иодистоводородная кислота является в этом случае не только восстановителем, но и димеризирующим фактором.

Авторы определили формулу (I) этого углеводорода на основании аналитических данных, определения молекулярного веса и его поведения — формула (I).

Путем дегидрогенизации селеном дихолестанила (I) получается частично дегидрогенизированный углеводород, в который угловой метил из 10-го переходит в 1-е положение; формула (II) этого углеводорода была установлена на основании аналитических данных, определения молекулярного веса и литературных данных.

Как в отношении дихолестанила (I), так и в отношении отдельных фракций вещества, полученного путем дегидрогенизации (II), речь, вероятно, идет об изомерах или о веществах одинакового строения, с одинаковым или почти одинаковым процентным содержанием углерода и водорода, не могущих быть однако выделенными ни при помощи хроматографии ,ни путем фракционной дистилляции под малым давлением, ни дифференцированием растворимости в различных органических растворителях, так как они обладают сходными физико-химическими свойствами.

В настоящее время исследуются возможные канцеригенные свойства различных фракций.

С этой же точки зрения исследовались и желчные кислоты.

Холевая кислота под влиянием иодистоводородной кислоты (d.1,7) образует в закрытой трубке, при различных температурах (130—180°) только аморфные вещества, которые не удалось выделить в чистом виде. Все же можно утверждать, что карбоксильная группа была лишь частично декарбоксилирована или что ее действие замаскировано, так как действие почти половины начальных карбоксильных групп может быть отождествлено путем титрования.

Было доказано, что трудность получения химически чистых веществ объясняется присутствием гидроксилов, так как при нагревании холевой кислоты вместе с иодистоводородной кислотой до 280°, при вышеуказанных условиях и даже при добавлении фосфора, количество холевой кислоты в конечном итоге почти не уменьшается. Из этого следует, что иодистоводородная кислота никакого действия на боковую цепь не оказывает.

Отмечается как общее явление то, что гидрокислоты действуют лишь на те желчные кислоты, молекула которых содержит гидроксилы.

Даже литохолевая кислота, проявляющая действие лишь одной гидроксиловой группы при вышеуказанных условиях образует аморфные вещества, которые не могут быть выделены в химически чистых фракциях.

Этим объясняется невозможность восстановления Клемменсена (конц. HCl и амальганированный Zn) желчных кислот, проявляющих действие не только кетоновых, но и гидроксиловых групп.

SUR LES STÉRINES
VI. L'ACTION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE SUR LA CHOLESTÉRINE ET SUR LES ACIDES BILIAIRES

(ESSAIS D'OBTENIR CERTAINS HYDROCARBURES CANCÉRIGÈNES DE TYPE STÉRINIQUE)

(RÉSUMÉ)

En poursuivant l'obtention des hydrocarbures cancérigènes, à partir des substances de type stérinique, on a étudié l'action de l'acide iodhydrique (d. 1,7) sur la cholestérine, en tube scellé, à 130°. Dans ces conditions, on a isolé un hydrocarbure saturé, (p.f. 149°—152°), ayant un poids moléculaire double par rapport à un radical choléstanylique.

L'acide iodhydrique agit dans ce cas non seulement comme un agent réducteur, mais en même temps comme dimérisant.

Basés sur les données analytiques, le poids moléculaire et son comportement, les Auteurs ont attribué à cet hydrocarbure la formule (I).

Par déshydrogénation du dicholestanyle (I) à l'aide du sélène, on obtient un hydrocarbure, partiellement déshydrogéné, dont le méthyle angulaire de 10 se déplace en position 1 et auquel les données analytiques, le poids moléculaire et les données de la littérature, ont permis d'attribuer la formule (II).

Dans le cas du dicholestanyle (I) aussi bien que dans le cas de l'hydrocarbure (II), obtenu par déshydrogénation, il s'agit probablement de substances isomères ou d'une constitution analogue, ayant un pourcentage de carbone et d'hydrogène identique ou fort proche, mais qui n'ont été isolées ni à l'aide de la chromatographie, ni par distillations fractionnées, sous pression réduite, ni par différences de solubilité, dans le solvant organique, ayant des propriétés physico-chimiques similaires.

Des recherches sont en cours pour établir l'éventuelle activité cancérigène des différentes fractions.

On a étudié, à ce même point de vue, les acides biliaires.

L'acide cholique, sous l'action de l'acide iodhydrique (d.1,7), chauffé en tube scellé entre 130°—180° n'engendre que des substances amorphes que l'on n'a pas réussi à purifier.

On peut tout de même affirmer que la fonction carboxylique n'a été décarboxylée ou masquée que partiellement, car on retrouve environ 1/2 de cette fonction, par titrage.

On a démontré que la difficulté d'obtenir des substances pures est due à la présence des hydroxyles, car l'acide cholanique, chauffé en tube scellé, à 280°, avec de l'acide iodhydrique, et même en présence de phosphore rouge, peut être presque intégralement récupéré. Il en résulte que l'acide iodhydrique n'agit pas sur la chaîne latérale.

Le fait que les hydracides n'ont d'action marquée que sur les acides biliaires, qui contiennent des hydroxyles dans la molécule, apparaît comme un phénomène général.

Dans les conditions décrites ci-dessus, l'acide lithocholique même, qui n'a qu'une seule fonction hydroxylique, engendre des substances amorphes qu'on n'a pas pu séparer en fractions pures.

C'est l'explication de l'impossibilité d'une réduction Clemmensen (HCl conc. + Zn amalgamé) pour les acides biliaires dont la molécule contient des fonctions hydroxyles à côté des fonctions cétoniques.

BIBLIOGRAFIE

1. Wieland și Dane, Zeitschrift für Physiol. Ch. (Hoppe-Seyler), 1933, t. 219, p. 243.
2. W. Markownikov, Ber. dtsch. Chem. Ges., 1897, t. 30, p. 1214.
3. W. E. Walitzky, Ber. dtsch. Chim. Ges. 1876, t. 9, p. 1310.
4. — Ber. dtsch. Chem. Ges. 1881, t. 14, p. 537.
5. C. Liebermann, Ber. dtsch. Chem. Ges. 1885, t. 18, p. 1808.
6. Mc Ilhyney, H. Meyer, *Analyse u. Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.* 1938, p. 804.
7. J. Mauthner a. W. Suida, Monatshefte für Chemie, t. XVII, nr. 29, 1896.
8. Klages August, Ber. dtsch. Chem. Ges., 1903, t. 36, p. 1930.
9. I. Tănăsescu și E. Tănăsescu, Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences de Roumanie, t. VII, p. 69.
10. Inhoffen Hans Herloff, Stoeck Georg a. Kolling Georg, C. 1950, t. I, p. 1103.
11. M. Senkowski, Monatshefte für Chemie, 1898, t. XIX, p. 1.
12. H. Wieland a. Borsche Erich, C. 1920, t. III, p. 593.
13. O. Diels, A. 1937, t. 527, p. 279.
14. I. Décombre, Bull. Soc. Chim. France, 1948, fasc. 7 — 8, p. 896.

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 3—4, 1954

PRODUSE CE SE OBŢIN DIN FURFUROL ŞI DERIVAŢII SĂI

I. *STUDII ASUPRA RĂŞINII FURFUROL-FENOLICE SINTEZA RĂŞINII FURFUROL-FENOLICE*

DE

DIMITRIE A. ISĂCESCU, VICTORIA URSU şi N. GOLDENBERG

Comunicare prezentată în şedinţa din 5 aprilie 1954

Plecînd de la ideea valorificării furfurolului, respectiv a deşeurilor agricole şi forestiere, din care se poate prepara furfurolul şi care se găsesc în cantităţi mari în ţara noastră, am studiat obţinerea răşinilor sintetice, furfurol-fenolice, care nu au fost nici cercetate şi nici fabricate pînă în prezent în ţara noastră.

Motivele alegerii furfurolului ca punct de plecare, sînt: producţia excedentară a furfurolului în ţara noastră, reactivitatea mare a acestuia şi posibilitatea de a da produşi care duc la cleiuri de mare valoare şi răşini ce au multiple aplicaţii în domeniile industriei mecanice, electrotehnice şi chimice.

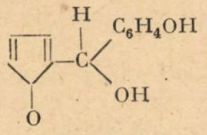
Răşinile furfurol-fenolice se obţin prin condensarea furfurolului cu fenolul.

La presiunea obişnuită, furfurolul nu reacţionează cu fenolul nici la rece şi nici la cald şi nu ajunge la stadiul de răşină, chiar dacă se încălzeşte mai multe ore la temperatura de fierbere sub agitare.

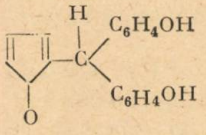
Răşina se poate obţine, dacă reacţia se face sub presiune, cu şi fără catalizator sau fără presiune, în prezenţa unui catalizator acid sau bazic.

Proprietăţile produselor finale sînt deosebite după felul catalizatorului acid sau bazic.

În mediu acid diluat, reacţionează o moleculă de furfurol cu o moleculă de fenol, formînd un produs primar de adiţie, para-hidroxi-fenil-furil-carbinolul (I)



(I)



(II)

Acest produs se condensează mai departe; în acelaşi timp se produce şi o polimerizare, datorită tendinţei marcate a furfurolului de a se polimeriza în mediu acid.

În general, se obţin răşini infuzibile şi insolubile.

Catalizatorii acizi folosiţi sînt: acizii sulfuric şi clorhidric, cloruri de zinc, aluminiu, cupru sau amoniu, precum şi clorhidraţi de amine şi acizi organici.

În mediu alcalin, reacţionează o moleculă de furfurol cu două molecule de fenol, formînd furiliden-difenolul (II), care se condensează mai departe.

În acest caz se obţin răşini solubile şi fuzibile de tipul novolacului.

Catalizatorii bazici sînt: amoniacul, hidroxizii alcalini şi alcalino-teroşi, precum şi carbonaţii alcalini.

Cercetările pe care le prezentăm în studiul de faţă se referă numai la răşina în cataliză bazică, deoarece din lucrările publicate reiese că: « Sinteza în cataliza bazică este mai importantă decît în cataliză acidă, fiindcă acţiunea catalizatorilor bazici este mai puţin energică, mai uşor de controlat, avînd produşi intermediari stabili, fluzibili şi solubili » [1].

Iar I. M. Meitin arată că « într-o anumită măsură, acţiunea alcaliilor asupra furfurolului îmbunătăţeşte proprietăţile tehnice ale presatelor » [2].

În prima etapă a cercetărilor noastre am căutat să reproducem metodele descrise în literatură şi am ajuns la următoarele concluzii:

a) Metodele de lucru fără presiune nu pot fi reproduse numai după indicaţiile date; probabil se lucrează sub presiune, sau sînt şi alte condiţii de lucru, care sînt păstrate secret.

b) Metoda sub presiune în autoclav, în prezenţă de catalizator, se poate reproduce. Însă aceasta cere o aparatură specială, unde se lucrează în condiţii cu totul deosebite, care o fac mult mai puţin avantajoasă decît metoda fără presiune.

CERCETĂRI PROPRII

Deoarece reproducerea metodelor descrise, care lucrează fără presiune, nu a fost posibilă, am trecut la etapa a doua a cercetărilor noastre, pentru obţinerea răşinii.

Ideea care a stat la baza lucrării noastre a fost obţinerea răşinii furfurol-fenolice, în condiţii cît mai simple, unde fenolul şi furfurolul să fie valorificate la maximum, cu scopul ca răşina obţinută să înlocuiască răşina fenol-formaldehidă.

Studiul prezentat de noi are rezultate originale şi se caracterizează prin obţinerea răşinii furfurol-fenolice, tip novolac, într-o aparatură simplă, din produse tehnice, în cataliză bazică, fără presiune şi fără distilare, executată într-un timp scurt, fără pericol de a trece în resit.

Cercetarea a fost făcută printr-un studiu în fază de laborator şi în fază pilot, folosind o aparatură de sticlă şi apoi o aparatură metalică.

În această aparatură s-a lucrat cu fenol, furfurol şi catalizator bazic în stare pură şi apoi tehnică, în proporţie de 0,75 la 1 mol furfurol pentru 1 mol fenol, în care a fost studiată rînd pe rînd influenţa a 11 factori.

Pînă la redactarea acestei lucrări s-au făcut 276 de sinteze, ale căror şarje au variat de la 1—6 kg.

Procedeul nostru a fost verificat într-o instalaţie semi-industrială, în care s-a lucrat cu o încărcătură de 652 kg.

Factorul cel mai important îl formează timpul de menţinere a apei în vasul de reacţie.

Separarea rapidă a apei conduce la creşterea exotermei, scurtarea timpului de reacţie şi la scăderea uniformităţii macromoleculelor. Răşina obţinută are un punct de picurare ridicat şi o solubilitate parţială.

Apa eliminată antrenează o cantitate mare de vapori de furfurol şi fenol.

Separarea apei după un timp mai îndelungat face ca exoterma să fie mai scăzută, timpul de reacție ceva mai lung și uniformitatea macromoleculelor crescută.

Rășina obținută are un punct de picurare scăzut și o solubilitate totală. Apa eliminată antrenează cantități foarte mici de substanțe volatile.

Procesul chimic al sintezei rășinei se produce într-o singură operație, în care se disting două faze, reacția propriu-zisă și perfectarea reacției.

Sfîrșitul reacției este hotărît de punctul de picurare sau înmuiere, indicate pentru rășina de impregnare sau vălțuire.

Timpul necesar pentru obținerea rășinii gata uscate, este de 1/2 pînă la 1 1/2 ore, în funcție de punctul de picurare pe care îl voim.

Randamentul este cantitativ. Rășina obținută este de culoare neagră, strălucitoare, cînd este în masă, iar cînd este pulverizată este de culoare cafeniu deschis.

Cînd rășina este caldă, are un miros plăcut aromat. După răcire dispare orice miros.

Rășina este casantă și ușor solubilă în solvenții organici ca: acetonă, alcool metilic, alcool etilic, cloroform.

Rășina nu este solubilă în apă nici chiar la fierbere. Alcalii dizolvă rășina mai ales la cald. Acidul azotic fumans o descompune cu violență.

Rășina furfurol-fenolică poate fi folosită în aceleași scopuri ca și rășina formaldehid-fenolică.

Ea este de tipul novolacului. Trecerea în resit se face numai în prezența substanțelor producătoare de grupe metilen.

Umplutura poate fi de natură organică sau minerală.

Prin vălțuirea unui amestec din rășină cu făină de lemn drept umplutură, în prezența unui lubrefiant și a hexametilentetraminei, s-au obținut prafuri de presare, din care s-au executat epruvete avînd caracteristicile expuse în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Încercarea	Valori medii	Valori maxime
Încovoiere statică	800 kg/cm²	960 kg/cm²
Încovoiere dinamică	9 kg/cm/cm³	11 kg/cm/cm³
Compresiune	2500 kg/cm²	2900 kg/cm²
Tracțiune	350 kg/cm²	450 kg/cm²
Rigiditate dielectrică	14 kV/mm	19 kV/mm

Valorile maxime nu sînt rezultate accidentale și individuale, ci media mai multor determinări, din șarje diferite.

În general, proprietățile se pot modifica prin tehnologia de fabricație, obținîndu-se valori maxime pentru unele sau altele dintre caracteristici.

Prin împregnarea furnirului cu soluții de rășină furfurol-fenolică, s-a obținut după presare un lemn stratificat de tip lignofol, care a fost denumit de noi « furnifur ».

Epruvetele făcute din acest material au prezentat caracteristicile expuse în tabloul nr. 2.

Rezultatele expuse în tabloul nr. 2 sînt comparate cu valorile date de GOST, pentru lemnul delta (tip lignofol) de calitatea I-a, făcut cu rășina formaldehid-fenolică.

Culoarea naturală a presatelor este de la brun la negru. Ea poate fi schimbată cu pigmenţi minerali sau organici, trecînd de la culoarea iniţială la crem cu diferite nuanţe, la roşu deschis pînă la închis şi la albastru închis.

Tabloul nr. 2

Incercarea	Lemn delta (tip lignofol)	Furnifur
Rezistenţa la compresiune . .	1300—1700 kg/cm² (GOST)	1547—1815 kg/cm²
Rezistenţa la forfecare . . .	140—150 kg/cm² (GOST)	231—257 kg/cm²
Greutatea specifică	1,30—1,33 (GOST)	1,30—1,41
Duritatea Brinell	15 kg/mm² (DIN)	23—29 kg/mm²
Absorbţia de apă	2,5—4 % (GOST)	3 %
Umiditatea	6 % (GOST)	2,9—3,6 %

Din materialele obţinute s-au făcut cele mai diferite articole pentru sectorul electrotehnic şi mecanic, articole ale căror proprietăţi corespund cerinţelor industriale.

Comparaţie între procedeul nostru şi procedeele descrise în literatură, pentru prepararea răşinii furfurol-fenolice

În toată literatura sînt două metode de bază cu diferite variante, care lucrează cu şi fără presiune.

a) Cantitatea de furfurol, folosită în metodele descrise în literatură, reprezintă mai puţin de un mol furfurol pentru un mol fenol, după cum se constată din tabloul nr. 3.

Tabloul nr. 3

Metoda	Cantitatea din metodă		Raportul în moli
	Fenol g	Furfurol g	Furfurol/fenol
I. M. Meitin [2]	180	80	0,76/1
R. Fleck [3]	100	75	0,73/1
J. Delmonte [4]	100	75	0,73/1
H. Barron [5]	188	184	0,96/1
G. S. Petrov [6]			
B. N. Rutovski			
J. P. Losev	—	—	0,75/1
I. P. Miheev [7]	100	80	0,76/1

Proporţia variază de la 0,73 la 0,96 mol furfurol pentru un mol fenol.

Din aceste motive, cantitatea de răşină care se obţine este mai mică, iar fenolul nu este valorificat atît cît ar fi posibil, pentru obţinerea unei răşini.

Proporţia folosită de noi şi care face obiectul acestei lucrări este de 1 mol fenol la 1 mol furfurol, adică cu 0,04 la 0,27 mol furfurol mai mult, faţă de metodele din literatură.

Această proporție dă un novolac cu o cantitate mare de furfurol, fără pericol ca rășina să treacă într-o formă insolubilă și infuzibilă, sau să devină gumoasă.

Cantitatea de rășină obținută este mai mare după procedeul nostru, 1770-1820 g pentru 1000 g fenol, față de 1600 g obținut în cazul metodelor care folosesc 0,73 moli furfurol.

b) Timpul necesar pentru obținerea rășinii, gata uscată pentru a putea fi folosită este cu mult mai lung după procedeele din literatură, decît după cel întrebuințat de noi.

Metodele descrise pentru procedeul fără presiune, arată că numai încălzirea durează două ore, după care urmează un alt timp pentru distilarea în vid a apei și a produselor neintrate în reacție.

Experiențele noastre au dovedit că în realitate durata acestor metode este mult mai mare decît cea arătată în literatură.

Într-adevăr din cauza cantităților mici de catalizatori folosiți (H. Barron, 1 g hidroxid de sodiu la 100 g fenol) sau a catalizatorilor mai slabi, cum este carbonatul de potasiu (H. Fleck, J. Delmonte, 2 g carbonat de potasiu la 100 g fenol) condensarea se face foarte greu, de la 56 ore în sus, fără ca rășina să fie complet făcută. Din aceste motive este nevoie ca excesul de reactivi să fie îndepărtat prin distilare.

Metodele sub presiune în prezență de catalizatori cer 8—9 ore pentru o singură preparare completă, cu distilare și uscare în vid.

În cazul procedeului nostru, timpul total de la încărcarea autoclavului și pînă la evacuarea rășinii este de 1/2—1 1/2 ore.

În acest timp, rășina se obține dintr-o singură operație, gata uscată, fără a mai fi nevoie de distilare pentru îndepărtarea apei și a produselor neintrate în reacție.

Comparație între rășina furfurol-fenolică și rășina formaldehid-fenolică

Comparînd rășina furfurol-fenolică cu rășina formaldehid-fenolică, se constată o serie de deosebiri în favoarea rășinii furfurolice, în ceea ce privește materiile prime întrebuințate, fabricarea rășinii, randamentul obținut și costul.

Materiile prime pentru fabricarea furfurolului sînt resturi agricole fără valoare, cojile seminței de floarea soarelui, de bumbac și de nucă, coceni de porumb, paie, stuf sau resturi forestiere fără valoare, ca rumegușul provenit de la diferite specii de lemn, conifere, fag sau mesteacăn.

Aparatura este relativ simplă.

Materia primă pentru fabricarea în prezent a formaldehidei este alcoolul metilic, iar aparatura necesară este mai delicată, ea fiind o instalație pentru dehidrogenare catalitică.

Furfurolul se obține complet anhidru, pe cînd formaldehida se obține în soluții apoase, care conțin 60—70 % apă.

Din aceste motive, rășina furfurol-fenolică se prepară în prezența unei cantități mici de apă, provenită numai din soluția catalizatorului, pe cînd rășina formaldehid-fenolică se prepară în prezența unei cantități mari de apă (630 g apă pentru 1 000 g amestec).

În consecință, în cazul furfurolului, componentele amestecului sînt puse cantitativ la dispoziția sintezei, pe cînd în cazul formaldehidei, numai 2/3 sînt puse la dispoziția reacției.

Din aceste motive, autoclavul pentru policondensare este folosit cu un randament mai mare și operațiile sînt mai puține și mai simple la rășina furfurol-fenolică.

După procedeul nostru, răşina furfurol-fenolică se obţine gata uscată, fără distilare, într-o singură operaţie, spre deosebire de răşina formaldehid-fenolică care necesită cel puţin două operaţii, policondensarea şi apoi îndepărtarea apei prin distilarea în vid.

În timpul sintezei, apa de reacţie rezultată din condensare poate fi foarte bine urmărită la răşina furfurol-fenolică. Ea constituie chiar un mijloc pentru determinarea sfîrşitului reacţiei. Or, la răşina formaldehid-fenolică, apa de reacţie fiind în cantitate foarte mică, în raport cu apa din soluţia de formol, ea se înglobează în soluţia formaldehidei şi nu poate fi urmărită cantitativ.

Greutatea moleculară a formaldehidei fiind 30, deci de trei ori mai mică decît a fenolului care este 94, rezultă că formaldehida participă numai cu 1/4 iar fenolul participă cu 3/4 la conţinutul răşinii, adică cea mai mare parte din răşină este formată din fenol.

În cazul furfurolului, greutatea moleculară a lui fiind 96, deci cu puţin mai mare decît a fenolului, rezultă că mai mult de jumătatea răşinii, este formată din furfurol. Deci cantitatea de fenol care intră în constituţia răşinii furfurol-fenolice este mai mică, realizîndu-se astfel o *economie în fenol.*

Pentru 1 000 g fenol se obţin în cazul formaldehidei 900—1100 g răşină, iar în cazul furfurolului 1770—1800 g răşină.

Deci, cantitatea de răşină care se obţine în cazul furfurolului este aproape dublă decît în cazul formaldehidei, ceea ce înseamnă o a doua *economie în fenol.*

Din greutatea moleculară mai mare a furfurolului faţă de fenol, cît şi din obţinerea cantitativă a răşinii furfurol-fenolice, rezultă un randament mai mare al răşinii pe bază de furfurol şi în acelaşi timp o economie în fenol faţă de răşina formaldehid-fenolică.

Tabloul nr. 4

Productivitatea instalaţiei şi a muncii	Răşina	
	formaldehid-fenolică	furfurol-fenolică
Nr. şarjelor de răşină/24 ore	3	6
Coeficientul de utilizare al capacităţii reactorului	40% vol. util	65% deci
Se consideră 65 % din volumul total egal cu 100% vol. util	25% apă	100% vol. util
Producţia aproximativă a instalaţiei de 1,5 m^3	2000 kg/24 h sau 48 t/lună	6000 kg/24 h sau 144 t/lună
Productivitatea muncii	considerată 100 %	spor 200 %

Timpul necesar pentru obţinerea răşinii furfurol-fenolice gata uscată este de 1/2 — 1 1/2 ore, pe cînd pentru răşina formaldehid-fenolică este de 4—5 ore, ceea ce înseamnă că răşina furfurol-fenolică se obţine într-un timp de trei ori mai scurt.

Din cauza cantității mici de apă (din soluția de catalizator adăugat și cea rezultată din reacție), a randamentului mare în rășină și a timpului scurt pentru obținerea rășinii furfurol-fenolice, rezultă o folosire cu un randament mai mare a aparaturii, o economie în uzura ei și o mărire în productivitatea muncii.

Colectivul nostru a experimentat sinteza rășinei furfurol-fenolice, după procedeul descris în prezenta lucrare într-o instalație semiindustrială pentru prepararea rășinii formaldehid-fenolică.

În tabloul nr. 4 dăm o comparație asupra productivității muncii și a instalațiilor, între cele două procedee, făcute de 3 schimburi a patru oameni, așa cum rezultă din experiența făcută.

La rășinile furfurol-fenolice, structura ciclului furanic permite rășinilor să-și mențină fluiditatea un timp relativ lung, la temperaturi foarte apropiate de punctul de topire. Rășinile rămîn fluide pînă ce cavitatea formei este umplută. Apoi trec repede în resit, în prezența de substanțe producătoare de grupe metilen și numai cînd se atinge temperatura de întărire și presiunea cerută.

La rășinile formaldehid-fenolice, punctul de topire este foarte apropiat de punctul de trecere în resit, ceea ce nu le permite să rămînă mult timp în stare fluidă.

Din aceste motive, rășina furfurol-fenolică este superioară rășinii formaldehid-fenolice, mai ales pentru presarea prin injecție și extrudere.

CONCLUZII

1. Plecînd de la ideea valorificării furfurolului, care se poate fabrica în cantități mari în țară, am studiat obținerea rășinilor furfurol-fenolice care nu au fost nici studiate și nici fabricate în țara noastră.

2. Studiul prezentat de noi se caracterizează prin obținerea rășinii furfurol-fenolice, tip novolac, într-o aparatură simplă, din produse tehnice, în cataliză bazică, fără presiune și fără distilare, executat într-un timp scurt, fără pericol de a trece în stare insolubilă și infuzibilă.

3. Procedeul nostru are o serie de avantaje față de procedeele descrise în literatură și anume:

a) Cantitatea de furfurol folosită de noi este mai mare. Din aceste motive, fenolul este mai bine valorificat, iar cantitatea de rășină care se obține este mai mare.

b) Timpul necesar pentru obținerea rășinii gata uscată este mai scurt.

c) Rășina noastră se obține dintr-o singură operație, fără distilarea excesului de reactivi.

4. Rășina furfurol-fenolică obținută prezintă o serie de avantaje față de rășina formaldehid-fenolică și anume:

a) La fabricarea rășinii furfurol-fenolice se introduce puțină apă și se poate urmări ușor apa de reacție.

b) Rășina furfurol-fenolică permite menținerea fluidității un timp relativ lung la temperaturi foarte apropiate de punctul de topire, ceea ce face ca rășina să umple cele mai fine detalii ale formei. La rășinile formaldehid-fenolice, punctul de topire este foarte apropiat de punctul de trecere în resit, ceea ce nu le permite să rămînă mult timp în stare fluidă.

c) Rășina furfurol-fenolică trece repede în stare de resit, numai în prezența de grupe metilen și numai cînd se atinge presiunea și temperatura de întărire.

d) Cantitatea de răşină care se obţine din furfurol este cu mult mai mare decît cea din formaldehidă, datorită greutăţii moleculare mai mari a furfurolului faţă de fenol şi a randamentului cantitativ de răşină.

e) Productivitatea instalaţiei şi a muncii este cu 200 % mai ridicată în cazul răşinei furfurol-fenolice, faţă de răşina formaldehid-fenolică.

Institutul de mecanică aplicată,
Laboratorul de mase plastice

ВЕЩЕСТВА, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ ФУРФУРОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

I. *ИССЛЕДОВАНИЕ ФУРФУРОЛФЕНОЛОВОЙ СМОЛЫ И ЕЕ СИНТЕЗ*

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Исходя из идеи использования фурфурола, могущего быть изготовленным в РНР в большом количестве, исследуется возможность добывания простейшими способами фурфуролфеноловой смолы.

Исследование авторов привело к получению фурфуролфеноловой смолы типа новолак, при помощи простой аппаратуры из веществ технического производства, посредством щелочного катализа и без применения давления и дистилляции; изготовление этой смолы может быть выполнено в короткий срок и исключает возможность перехода ее в резит.

Исследование производилось путем проведения через этапы лабораторного изготовления и полупроизводственной проверки.

Предлагаемый авторами способ приготовления фурфуролфеноловой смолы имеет преимущества над способами, описанными в литературе.

Синтезированная фурфуролфеноловая смола имеет ряд преимуществ, также и над формальдегидфеноловой смолой, вследствие малого количества содержащейся в ней воды, возможности выработки в больших количествах и в короткий срок, экономии в феноле, а также возможности более продуктивного использования установок и труда при ее изготовлении.

Из фурфуролфеноловой смолы были изготовлены порошки для прессования и прослойки с деревом и полотном, качественно превосходящие подобные изделия из формальдегидфеноловой смолы.

PRODUITS À BASE DE FURFUROL ET DE SES DÉRIVÉS

I. *ÉTUDES SUR LA RÉSINE FURFUROL-PHÉNOLIQUE SYNTHÈSE DE LA RÉSINE FURFUROL-PHÉNOLIQUE*

(RÉSUMÉ)

Prenant comme point de départ l'idée de la mise en valeur du furfurol qui peut être fabriqué en grandes quantités dans la République Populaire Roumaine, on a étudié les possibilités d'obtention de la résine furfurol-phénolique dans des conditions aussi simples que possible.

Cette étude est caractérisée par l'obtention d'une résine furfurol-phénolique, de type *Novolac*, dans un appareillage simple, à partir de produits de qualité industrielle; le procédé est basé sur la catalyse basique, sans pression et sans distillation; il est rapide et ne présente pas le risque d'atteindre la phase de résite.

Les recherches ont été effectuées d'abord au laboratoire, ensuite dans une installation pilote; les résultats ont été vérifiés dans des conditions industrielles.

Le procédé établi offre une série d'avantages par rapport à ceux décrits dans la littérature pour l'obtention de la résine furfurol-phénolique.

La résine furfurol-phénolique synthétisée présente également une série d'avantages par comparaison aux résines formophénoliques du fait des quantités réduites d'eau, du rendement élevé en résine, du peu de durée du processus, de l'économie de phénol et de la productivité de l'installation et du travail nécessaire.

La résine furfurol-phénolique a été utilisée pour préparer des poudres de pressage et des matériaux stratifiés, comprenant des couches de bois et de tissus; les propriétés de ces produits composés sont supérieures à celles des produits analogues obtenus avec les résines formo-phénoliques.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Ellis, *The Chemistry of Synthetic Resins*. New York, 1935, vol. I, p. 527 — 528.
2. I. M. Meitin, *Plasticeskih mas*. Kiev, 1949, ed. a II-a p. 148.
3. R. Fleck, *Furfurol and its Derivated Plastics*. 1947, t. XI, nr. 126, p. 539.
4. J. Delmonte, *The Technology of Adhesives*. New York, 1948, p. 313 — 321.
5. H. Barron, *Modern Plastics*. New York, 1949, p. 138.
6. G. S. Petrov, B. N. Rutovski i J. P. Losev, *Tehnologhia sinteticeskih smol i plasticeskih mas*. Goshimizdat, Moscova-Leningrad, 1946.
7. I. P. Miheev, *Proisvodstvo fenolo-aldeghidnih smol*. Goshimizdat, Moscova-Leningrad, 1946, p. 96.

1921

STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
Tomul II, nr. 3—4, 1954

CONTRIBUŢII LA CHIMIA ANALITICĂ A BISMUTULUI

O REACŢIE CALITATIVĂ ŞI O NOUĂ METODĂ GRAVIMETRICĂ PENTRU DETERMINAREA BISMUTULUI

DE

AUGUSTIN POP

Comunicare prezentată în şedinţa din 9 august 1954

F. Ephraim şi P. Mosimann [1] descriu combinaţia $[Co(NH_3)_6]Cl_3 \cdot BiCl_3$ ca un precipitat galben, în fulgi fini, obţinut prin reacţia unei soluţii de clorură hexamino-cobaltică, $[Co(NH_3)_6Cl_3$ cu o soluţie de clorură de bismut:

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + Bi^{3+} + 6\,Cl^- \rightleftarrows [Co(NH_3)_6]\,Cl_3 \cdot BiCl_3 .$$

Studiind proprietăţile acestei combinaţii, am ajuns la concluzia că formarea ei poate constitui o reacţie specifică a bismutului şi în acelaşi timp poate fi întrebuinţată la determinarea gravimetrică a acestui element, în soluţiile acide în care bismutul se găseşte în mod obişnuit, precum şi în prezenţa diferitelor metale ce însoţesc bismutul în minereuri sau aliaje.

Hexaclorobismutatul hexaminocobaltic $[Co(NH_3)_6]\,[BiCl_6]$ se formează din componentele lui în soluţii clorhidrice. Dependent de concentraţiile soluţiilor celor doi componenţi, acesta se obţine sub formă de cristale mai fine sau mai mari, avînd culoarea variabilă de la galben la portocaliu.

Privite la microscop, aceste cristale apar ca un amestec de foiţe pătrate prezentînd, în cea mai mare parte, linii de clivaj rectangulare.

Prin adăugarea treptată a unei soluţii calde de $[Co(NH_3)_6]\,Cl_3$, în soluţia caldă ce nu conţine mai mult de 0,1 g $BiCl_3$ în 100 cm^3, se obţin cristale relativ mari, de culoare portocalie.

Analizele chimice ale acestei substanţe, provenite din sinteze diferite, avînd mărimea cristalelor de asemenea diferită, au dat rezultatele arătate în tabloul nr. 1.

Tabloul nr. 1

Analiza compusului $[Co(NH_3)_6]\,[BiCl_6]$

Nr. analizei	Co%	NH_3 %	Bi %	Cl %
1	10,09	17,48	35,89	36,48
2	10,12	17,60	35,78	36,46
3	10,08	17,51	35,88	36,51

Valorile teoretice corespunzătoare formulei $[Co(NH_3)_6][BiCl_6]$ sînt: Co = 10,11%; NH_3 = 17,53 %; Bi = 35,86 %; Cl = 36,50 %.

Dozarea diferitelor componente s-a făcut astfel:

Cobaltul s-a dozat, după separarea bismutului, sub forma de $[CoPy_4(SCN)_2]$ (Py = piridină), după Gh. Spacu și J. Dick [2].

Amoniacul s-a dozat alcalimetric.

Bismutul s-a dozat ca oxiclorură, iar *clorul* sub formă de clorură de argint.

Hexaclorobismutatul hexaamminocobaltic $(Co(NH_3)_6][BiCl_6]$ este foarte puțin solubil în acizii minerali diluați. Cea mai mică solubilitate o atinge în soluțiile diluate de acid clorhidric.

Solubilitatea se micșorează, evident, mai mult dacă soluțiile respective de acid conțin și mici cantități din hexaammina $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

Solubilitatea s-a determinat prin saturarea soluțiilor de acid clorhidric, conținînd mici cantități de reactiv, cu hexaclorobismutatul studiat și prin dozarea bismutului, în soluția saturată, pe cale colorimetrică, obținîndu-se datele din tabloul nr. 2.

Tabloul nr. 2

Solubilitatea $[Co(NH_3)_6][BiCl_6]$

Conținutul în HCl moli/l	Conținutul în $[Co(NH_3)_6]Cl_6$ g/l	Solubilitatea substanței $[Co(NH_3)_6][BiCl_6]$ moli/l	mg/l
0,25	0,25	$3,85 \times 10^{-7}$	0,224
0,25	0,50	$2,75 \times 10^{-7}$	0,159

Apa hidrolizează această substanță după schema:

$$[Co(NH_3)_6][BiCl_6] + H_2O \rightleftarrows BiOCl + 2H^+ + [Co(NH_3)_6]^{3+} + 5Cl^-$$

La rece, reacția decurge cu iuțeală mică, stabilindu-se un echilibru de reacție, în funcție de concentrația ionilor H^+. În diluție mare și la fierbere, hidroliza este practic totală.

Proprietățile descrise au permis elaborarea unei metode analitice calitative pentru recunoașterea bismutului și a unei metode gravimetrice pentru determinarea cantitativă a acestui element, după cum urmează:

A. DETERMINAREA CALITATIVĂ

Se adaugă în soluția de cercetat 3-5 cm^3 acid clorhidric 2N, apoi se tratează pe încetul, cu o soluție de $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 2N.

Apare imediat precipitatul cristalin de culoare galben-portocalie, așa cum a fost descris mai sus. În soluții foarte diluate, precipitatul apare după cîtva timp.

Se poate recunoaște astfel 0,25 mg Bi în 10 cm^3. Precipitatul apare după 5-10 minute și se depune complet într-o oră.

Prezența mercurului, stibiului trivalent, staniului bivalent, cadmiului și cantităților mari de zinc, împiedică reacția, deoarece și aceste elemente formează precipitate analoge în soluțiile clorhidrice.

Totuși, recunoașterea se poate face în prezența acestor elemente astfel:

În prezența *mercurului* se tratează, în prealabil, soluția cu un exces de rodanură (tiocianat) de potasiu sau amoniu, pentru a masca mercurul, sub forma ionului

complex $[Hg(CNS)_4]^{2-}$, apoi se adaugă acid clorhidric 2 N și se procedează ca mai sus.

În prezența *staniului* și *antimoniului* se procedează astfel:

Aceste elemente se oxidează la valențele lor superioare, în soluția clorhidrică, cu cîteva cristale de $KClO_3$, se îndepărtează excesul de clor prin fierbere, apoi se adaugă soluția de reactiv cum s-a arătat mai sus. Staniul tetravalent și stibiul pentavalent nu împiedică reacția.

Cadmiul se precipită în mare parte împreună cu bismutul; prin filtrarea precipitatului și spălarea lui de 4—5 ori cu apă fierbinte, cadmiul trece însă în filtrat iar bismutul rămîne în întregime pe filtru, în cea mai mare parte sub formă de BiOCl și numai în mică parte sub forma de hexaclorobismutat hexaminocobaltic nehidrolizat.

Dizolvînd acest precipitat în soluție diluată de acid clorhidric și aducînd soluția într-o eprubetă, se poate repeta reacția de recunoaștere.

Zincul împiedică reacția numai în cantități mai mari de 0,3 g în 100 cm. Lucrînd într-o diluție suficientă se poate recunoaște bismutul și în prezența zincului.

B. DETERMINAREA CANTITATIVĂ A BISMUTULUI

Reactivii și soluțiile necesare:

1° Reactivul $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, substanță solidă sau soluție 2 N *)

2° Soluția de spălare conținînd 25 cm^3 HCl concentrat (d = 1,19) și 0,5 g reactiv în 1000 cm^3

3° Alcool etilic 96 %, sau alcool metilic

4° Eter etilic.

Prepararea reactivului după W. Biltz [3].

Se amestecă o soluție apoasă, cît mai concentrată, de 100 g $CoCl_2 . 6H_2O$ și 30 g NH_4Cl cu o soluție de clorură de argint curată (obținută din 75 g $AgNO_3$ și 25 g NH_4Cl) în soluție apoasă de 20 % amoniac și se lasă să stea 24 ore la 40°C, sau două zile la temperatura camerei.

Precipitatul filtrat se extrage cu apă caldă 25°C, iar soluția se încălzește pe baia de apă la 80°C, se amestecă cu acid clorhidric concentrat pînă la apariția unei tulburări și se răcește imediat. Preparatul este aproape pur. Se recristalizează din apă.

Mersul analizei

Soluția ce conține 0,01 — 0,1 g Bi în 100 cm^3, se tratează cu 5 cm^3 acid clorhidric concentrat (d = 1,19), se neutralizează cu o soluție de amoniac pînă la persistența unei tulburări, datorită formării sării bazice de bismut. Se reclarifică soluția prin adăugarea a cîteva picături de acid clorhidric 2 N și apoi se mai adaugă un exces de 15 — 20 cm^3, din acesta din urmă, pentru fiecare 100 cm^3 de soluție.

În soluția obținută se precipită bismutul adăugîndu-se puțin cîte puțin din soluția de reactiv, în timp ce se amestecă neîntrerupt cu o vergea de sticlă. Este necesar un exces de reactiv de 0,1 g la 100 cm^3 soluție.

În cazul soluțiilor ce nu conțin mai mult de 0,05 g Bi în 100 cm^3, precipitarea se face la rece. La un conținut mai mare de bismut e preferabil ca precipitarea să se facă la ușoară încălzire.

În felul acesta cristalele precipitatului format sînt mai mari și mai ușor filtrabile.

După precipitare, se lasă paharul cu soluție să se răcească (la nevoie se poate răci forțat) și apoi încă 1/2 — 1 oră, agitînd din cînd în cînd cu vergeaua de sticlă.

Se filtrează la trompa de vid, decantînd soluția clară de deasupra precipitatului, într-un creuzet filtrant G_3 sau G_4 de sticlă, sau într-un creuzet de porțelan cu fund poros.

*) care se poate prepara ușor după metoda cunoscută a lui W. Biltz [3].

Se aduce apoi tot precipitatul în creuzet, cu *soluția de spălare* și se mai spală încă de 4 — 5 ori cu aceasta. Se trage bine la trompă, apoi se spală de 4 — 5 ori cu cîte 1 cm^3 alcool etilic 96 % (sau alcool metilic) și la fel, de 4 — 5 ori cu eter etilic.

Se trage bine la trompă și apoi se usucă în vid într-un exicator cu clorură de calciu pînă la greutatea constantă.

Uscarea creuzetului cu precipitatul se poate face și ținîndu-se 1 1/2 oră într-o etuvă, la temperatura de 100 — 110°C. În acest caz nu mai este necesară spălarea precipitatului cu eter etilic. Spălarea cu alcool este însă necesară pentru îndepărtarea urmelor de acid clorhidric, rămas din apa de spălare.

Din greutatea precipitatului $[Co(NH_3)_6]$ $[BiCl_6]$ cîntărit, se calculează conținutul de bismut al substanței analizate, după formula:

$$Bi\,\% = \frac{F \times a \times 100}{b}$$

în care s-a notat

a, cantitatea de precipitat, în grame,

b, cantitatea de substanță de analizat, în grame.

F 0,3586 (log. *F* = 1,55458).

Pe același creuzet se pot filtra mai multe probe, în continuare.

În aceste condiții s-au făcut analize de control, folosind ca substanță etalon oxiclorura de bismut BiOCl, cu un conținut de 80,24 % Bi, obținîndu-se rezultatele din tabloul nr. 3:

Tabloul nr. 3

Rezultatele analizelor de control

Nr. crt.	Întrebuințat Bi g	Găsit Bi g	Eroarea mg
1	0,1016	0,1014	—0,2
2	0,1351	0,1350	—0,1
3	0,0943	0,0944	+0,1
4	0,1203	0,1203	0,0
5	0,1071	0,1071	0,0
6	0,1123	0,1124	+0,1
7	0,1406	0,1405	—0,1
8	0,1223	0,1221	—0,2
9	0,0992	0,0991	—0,1
10	0,0756	0,0756	—0,0
11	0,0228	0,0228	0,0
12	0,0228	0,0228	+0,0
13	0,0228	0,0229	+0,1
14	0,0228	0,0227	—0,1
15	0,0114	0,0113	—0,1
16	0,0114	0,0114	—0,0
17	0,0285	0,0284	—0,1
18	0,0285	0,0285	0,0
19	0,0352	0,0352	0,0
20	0,0186	0,0186	+0,0

Separarea bismutului de alte metale

Prin această metodă, bismutul se poate separa și determina gravimetric în prezența celor mai multe elemente, care fac parte din aceeași grupă, sau din alte grupe analitice.

Metalele: Cu, Al, Cr, Fe, Co, Ni, Mn, nu împiedică sub nici o formă determinarea bismutului prin metoda descrisă.

În prezența acestor elemente, se spală precipitatul de 3 — 4 ori prin decantare, apoi se aduce în creuzet și se spală încă de 2 — 3 ori cu soluția de spălare și în continuare cu alcool-eter, în modul descris mai înainte.

Analizele de verificare au dat rezultatele arătate în tabloul nr. 4.

Tabloul nr. 4

Separarea bismutului de diferitele metale

Nr. crt.	Substanțe străine adăugate g	Bi adăugat g	Bi găsit g	Eroare mg	Volumul soluției cm^3
1		0,0697	0,0696	—0,1	
2		0,0964	0,0966	+0,2	
3	$Cu(NO_3)_2$ cîte 10 g	0,0605	0,0606	+0,1	150/170
4		0,1284	0,1286	+0,2	
5		0,0949	0,0950	+0,1	
6	$Cu(NO_3)_2$ cîte 1 g din fiecare	0,2286	0,2289	+0,3	
7	ALK alaun	0,0165	0,0164	—0,1	150/170
8	CrK alaun	0,1235	0,1233	—0,2	
9	$FeCl_3$; $CoSO_4$	0,0725	0,0726	+0,1	
10	$NiSO_4$; $MnSO_4$	0,0464	0,0463	—0,1	

Separarea de cadmiu. Deoarece și cadmiul precipită în condițiile de precipitare ale bismutului, pentru separarea de acesta se procedează astfel:

Se face precipitarea la rece în modul descris, cînd o mare parte de cadmiu precipită împreună cu bismutul. Trebuie să se aibă grijă ca soluția să conțină un exces de reactiv, ceea ce se recunoaște prin culoarea galbenă a acesteia.

Se lasă să se depună precipitatul timp de o oră, apoi se decantează soluția de deasupra printr-un filtru cu porozitate mijlocie (bandă albă), se spală prin decantare de 2 ori cu soluția de spălare, lăsînd să se scurgă bine această soluție, atît din pahar cît și de pe filtru.

După aceasta se decantează încă de 2 ori cu cîte 25 cm^3 apă rece, spălînd și filtrul și final se spală, tot prin decantare, cu apă fierbinte, pînă cînd precipitatul din pahar și de pe filtru devine complet alb iar filtratul este incolor. Tot bismutul a rămas în paharul de precipitare și pe filtru sub formă de BiOCl, iar cadmiul a trecut în soluție.

Se aduce precipitatul de pe filtru în paharul de precipitare prin spălare alternativă cu acid clorhidric 2 N și apă fierbinte. Trebuie ca precipitatul de pe pereții paharului să fie adus cu grijă în pahar, cu aceeași soluție de acid clorhidric.

Soluția obținută poate fi ușor tulbure, din cauza urmelor de $[Co(NH_3)_6]$ $[BiCl_6]$ nehidrolizată. Aceasta nu împiedică determinarea.

Soluția obținută se neutralizează cu amoniac, se reacidulează și se precipită în felul pescris anterior.

Probele de control au dat rezultatele din tabloul nr. 5.

Tabloul nr. 5

Separarea bismutului de cadmiu

Nr. crt.	Cd adăugat g	Bi adăugat g	Bi găsit g	Eroare mg	Volumul soluției cm^3
1	0,2	0,0477	0,0476	—0,1	
2	0,3	0,0316	0,0316	0,0	
3	0,2	0,0438	0,0437	—0,1	circa 100
4	0,2	0,0998	0,0998	0,0	
5	0,2	0,0834	0,0831	—0,3	

Separarea de zinc. Pentru cantități de zinc mai mici ca 0,3 g la 100 cm^3, determinarea se face în modul descris, făcîndu-se precipitarea la rece, iar filtrarea după o oră.

Spălarea se va face de 3 — 4 ori prin decantare cu soluția de *spălare* și încă de 2 — 3 ori în creuzet, apoi cu alcool și eter, în modul descris.

În cazul cantităţilor de zinc mai mari se va proceda cum s-a indicat la separarea de cadmiu.

Separarea de antimoniu. Soluţia clorhidrică se oxidează prin fierbere cu un exces de $KClO_3$. Cloratul se adaugă la cald pînă cînd apare coloraţia galbenă, datorită produselor de descompunere ale acestuia. Se fierbe cîteva minute, pînă cînd se îndepărtează cea mai mare parte a clorului liber (soluţia rămîne foarte slab colorată în galben). Se răceşte soluţia şi, pentru fiecare 0,2 g antimoniu, i se adaugă cîte 1 g acid tartric, apoi se neutralizează cu amoniac pînă la miros slab, se reacidulează cu acid clorhidric 2 N şi i se adaugă un exces de 5 — 7 cm^3 acid clorhidric concentrat (d = 1,19) pentru fiecare 100 cm^3 soluţie. Se precipită la rece şi se filtrează după o oră (nu se va lăsa să stea mai mult de două ore).

a) În cazul cantităţilor de Sb mai mici ca 0,2 g filtrarea se face direct în creuzetul filtrant, se spală precipitatul de 4 ori prin decantare cu cîte 25 cm^3 *soluţie de spălare*, apoi încă de 3 — 4 ori în creuzet, înainte de spălarea cu alcool şi eter.

b) În cazul cantităţilor mai mari, filtrarea se face pe un filtru cu pori mijlocii (bandă albă), se spală precipitatul de 4 — 5 ori prin decantare cu *soluţia de spălare*, pentru a îndepărta complet antimoniul şi acidul tartric, apoi de 2 ori cu cîte 25 cm^3 apă rece şi, în continare, cu apă fierbinte şi se readuce bismutul în paharul de precipitare cum s-a descris la separarea de cadmiu. Soluţia se reoxidează cu cîteva cristale de $KClO_3$, apoi se reprecipită şi se procedează mai departe ca şi în lipsa metalelor străine.

Separarea de staniu. Se procedează ca şi la separarea de stibiu, cazurile (*a*) şi (*b*), fără a se adăuga acid tartric, iar neutralizarea cu amoniac făcîndu-se pînă la apariţia unui uşor precipitat.

Separarea de mercur. Se maschează mercurul sub formă de $[Hg(CNS)_4]^{2-}$, adăugînd soluţiei un exces de KCNS sau NH_4CNS (2 — 3 g după conţinutul de mercur), se neutralizează cu amoniac şi se procedează cum s-a arătat la determinarea bismutului în absenţa celorlalte elemente.

Determinările de control, pentru separările indicate sînt arătate în tabloul nr. 6.

Tabloul nr. 6

Rezultatele separării bismutului de Zn, Sb, Sn, Hg

Nr. crt.	Metale străine	g	Bi adăugat g	Bi găsit g	Eroare mg	Volumul soluţiei cm^3
1	Zn	0,1	0,0415	0,0414	—0,1	100
2	»	0,2	0,0531	0,0533	+0,2	100
3	»	0,3	0,1165	0,1167	+0,2	120
4	Sb	0,2	0,1475	0,1472	—0,3	100
5	»	0,5	0,0900	0,0905	+0,5	100
6	»	0,2	0,1025	0,1026	+0,1	100
7	»	0,5	0,0716	0,0714*)	—0,2	120*)
8	»	1	0,1396	0,1393*)	—0,3	120*)
9	»	10	0,1322	0,1323*)	+0,1	300*)
10	Sn	0,1	0,0746	0,0746	0,0	100
11	»	0,2	0,1016	0,1017	+0,1	100
12	»	0,5	0,1222	0,1220*)	—0,2	120*)
13	»	5	0,2004	0,2001*)	—0,3	250*)
14	Hg	0,5	0,0860	0,0859	—0,1	100
15	»	0,5	0,0962	0,0965	+0,3	100
16	»	1	0,0891	0,0888	—0,2	120
17	»	1	0,1036	0,1039	+0,3	120

*) Probe reprecipitate din 100 cm^3 soluţie.

Concluzii. Metoda descrisă pentru determinarea bismutului este avantajoasă întrucît se execută uşor, asigură o precizie analitică suficientă şi un timp redus, dar mai ales pentru că oferă posibilitatea de a separa bismutul foarte repede şi uşor de marea majoritate a metalelor însoţitoare în sărurile, minereurile sau aliajele sale.

Institutul politehnic,
Bucureşti

К АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ВИСМУТА
КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ И НОВЫЙ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

(КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ)

Автор описывает новый метод качественного и количественного определения висмута в виде $[Co(NH_3)_6]$ $[BiCl_6]$ в среде хлористоводородной кислоты (и при наличии других кислот).

В отсутствие посторонних металлов и в присутствии щелочных и щелочно-земельных металлов Cu, Al, Co, Ni, Cr, Fe, Mn, Hg, Zn определение может производиться путем единого осаждения, приблизительно в течение $1^1/_2$ часа.

В присутствии металлов Cd, Sb, Sn необходимо произвести вторичное осаждение и таким образом определение может быть осуществлено с такой же точностью в течение $2^1/_2$—3 часов.

CONTRIBUTIONS À LA CHIMIE ANALYTIQUE DU BISMUTH
UNE RÉACTION QUALITATIVE ET UNE NOUVELLE MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE POUR LE DOSAGE DU BISMUTH

(RÉSUMÉ)

L'Auteur décrit une nouvelle méthode de détermination qualitative et quantitative du bismuth, sous forme de $[Co(NH_3)_6]$ $[BiCl_6]$, en milieu d'acide chlorhydrique (la présence d'autres acides ne gêne pas).

En l'absence d'autres métaux ou en présence de Cu, Al, Co, Ni, Cr, Fe, Mn, Hg, Zn, métaux alcalins et alcalino-terreux, le dosage peut être effectué à l'aide d'une seule précipitation, en 1 1/2 heure, environ.

En présence de Cd, Sb, Sn, il est nécessaire de reprécipiter; en ce cas, le dosage peut être exécuté avec la même précision en 2 1/2—3 heures.

BIBLIOGRAFIE

1. F. Ephraim u. P. Mosimann, *Gmelin's Handbuch der anorg. Ch.*, ediția a 8-a System nr. 58, partea B, p. 54.
2. Gh. Spacu u. J. Dick, Ztschr. f. anal. Chem., 1927, nr. 71, p. 97.
3. W. Biltz, Ztschr. f. anorg. Chem., 1914, nr. 83, p. 177.

ABONAMENTELE SE FAC LA OFICIILE POŞTALE,
PRIN FACTORII POŞTALI ŞI DIFUZORII VOLUNTARI
DIN ÎNTREPRINDERI ŞI INSTITUŢII
974